SÉRIE A, N° 4515
N° D'ORDRE :
5362

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Issam HAJAL

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur la détonation et la déflagration de l'acide azothydrique gazeux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE P. — Président

PANNETIER G.
COMBOURIEU J. — Examinateurs

SÉRIE A, N° 4515
N° D'ORDRE :
5362

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Issam HAJAL

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur la détonation et la déflagration de l'acide azothydrique gazeux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Juin 1965 devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE P. — Président

PANNETIER G. — Examinateurs
COMBOURIEU J. — Examinateurs

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
- LEIDEN -

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ... .. M. ZAMANSKY

BRELOT	T Analyse supérieure
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée
GRASSE	T Evolution des êtres organisés
PREVOST	T Chimie organique
WYART	T Minéralo & Cristallo
TEISSIER	T Zoologie
MANGENOT	T Biologie Végé. (Orsay)
AUGER	T Physique quantique et Relativité
MONNIER	T Physiologie générale
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique ENS
CARTAN	T Mathématiques ENS
LAFFITE	T Chimie générale
N...	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du Globe
Melle COUSIN	T Biologie Animale SPCN
CHRETIEN	T Chimie minérale
BOCQUET	T Zoologie
KASTLER	T Physique ENS
EPHRUSSI	T Génétique
RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
LUCAS R.	T Recherches Physiques
THOMAS A.	T Biologie cellulaire
ARNULF	T Optique appliquée
MORAND	T Physique Enseignement
SOLEILLET	T Physique PCB
FORTIER	T Mécanique Exp. des fluides
DRACH	T Zoologie
QUENEY	T Météorologie & dynamique atmosphérique
GALLIEN	T Embryologie
EICHORN	T Botanique
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Melle CAUCHOIS	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du Globe
L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
GRIVET	T Radioélectricité Orsay
PONCIN	T Mécanique générale
DU BREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres
QUELET	T Chimie Organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Géologie
TRILLAT	T Microscopie et Diffraction électronique
WIEMANN	T Chimie organique & struc.
JACQUINOT	T Spectrocospie et Physique céleste (Orsay)
VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théorie Physique
AMIEL	T Chimie générale
HOCART	T Minéralogie & Cristallo
J.P. MATHIEU	T Physique Optique
COUTEAUX	T Cytologie
MAY	T Zoologie
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T Biologie végétale marine
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
CHOUARD	T Physiologie végétale
MALAVARD	T Aviation (Technique Aéronaut.)
NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie minérale
BUVAT	T Botanique ENS
DUGUE	T Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiologie végétale appl.
MARECHAL	T Optique théori. & appliq.
KIRRMANN	T Théories chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
Melle LE BRETON	T Physio. de la nutrition
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLIERS	T Anatomie & Histo. comp.
EHRESMANN	T Topologie algébrique
FRANCON	T Physique SPCN
GLANGEAUD	T Géogra phys & géol.
DODEMENT	T Mathématiques MGP
PISOT	T Technique math de la physique
ROCH	T Géologie
SCHATZMANN	T Astrophysique
TERMIER	T Géologie générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générale
LENNUIER	T Physique MGP
RIZET	T Génétique Orsay
ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T Physique théorique
DIXMIER	T Mathématique MPC
SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T électrotechnique générale
BRUSSET	T Chimie systématique
M.LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL PY	T Biologievbégérale PCB
PANNETIER	T Chimie générale
BRUN	T Mécanique des fluides I
LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme DUBREIL	T Mathématiques (agréga)
Mme LELONG	T Math II ENS
BELLAIR	T Géologie SPCN
COTTE	T Physique électricité
DUBOIS J.E	T Chimie organique
LAMOTTE	T Zoologie ENS
MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
OLMER	T énergétique générale
ROUAULT	T Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie physique
BROSSEL	T Physique atomique
BUSER	T Physiologie comparée
CAMUS	T Physio végé.
CASTAING	T Physique II thermo (Orsay)
CURIEN	T Minéralo. & cristal.
MOYSE	T Physio. végé. (Orsay)
Mme CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
POSSOMPES	T Zoologie
PULLMANN	T Chimie quantique
TEILLAC	T Physique nuc. et radioactivité (Orsay)
TONNELAT	T Bio. physico. chimique (Orsay)
VILLE	T Econométrie
WILLEMART	T Chimie PCB
DODE	T Chimie (Orsay)
FREYMANN	T Recherches physiques
GUINOCHET	T Biologie végé. SPCN (Orsay)
ROLLET	T Chimie minérale
Mle JOSIEN	T Chimie SPCN
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T Electronique Orsay
CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
DENY	T Mathématique géné. (Orsay)
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
LUCAS	T Géologie
ALLARD	T Chimie physique
BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme ALBE FESSARD	T Psychophysiologie
FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	T Etudes des moléculaires complexes
LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
MAGAT	T Physico-chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T Electrochimie
MONOD	T Chimie du métabolisme
BENOIT	T Physiologie animale (Orsay)
DE POSEEL	T Analyse numérique
CHARLOT	T Chimie analytique
LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
CHATELET	T Chimie PCB
JEAN	T Physiologie nucléaire (Orsay)
MATTLER	T Physique SPCN
BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T Electronique Orsay)
BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme COUTURE	T Thermo et mécanique physique
ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
FRANC	T Biologie animale PCB
SCHNELL	Botanique tropicale
STLKOWSKI	T Physiologie végétale
ACHER	T Chimie biologiques
BAUDOIN	T Biologie animale PCB
BEAUMONT	Biologie animale SPCN
BLAMONT	Géophysique ionosphère
BOUREAU	T Botanique
CURIE D.	Physique MGP
DURAND DELGA	T Géologie
FREON	T Chimie organique Orsay
HELLER	T Physiologie végétale
TORTRAT	T Calcul des probabilités
CAILLEUX	T Géologie SPCN
MAGNAN	Physique électricité
DAUDEL	T Mécani. ondulatoire appliquée à la chimie thérique et à la physique nucléaire
Mle FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mle VEIL	T Physiologie générale
LWOFF	T Microbiologie
SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expérimentale
LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires Orsay
BROCHARD	T Physique PCB Orsay
CABANNES	T Mécanique générale
LESIEUR	T Math I (Orsay)
MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
CAIRE	Géographie physique et géo dynamique
COMOLET	Mécanique des fluides
CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
DELLOUE	T Physique de l'exosphère
GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
HOUILLON	Biologie animale PCB
JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
MALGRANGE	T Technique mathé. de la physique(Orsay)
OLIVIER	Antropologie
NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
KAHANE	T Mathématiques (Orsay)

SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
THIRY	T Mécanique céleste
ABELES	Physique SPCN
AMAT	T Physique PCB
AUBOIN	T Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radio activité (Orsay)
BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
BRUHAT	T Mathématiques MPC
BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
CHABRAL	T Physique MGP (Orsay)
DEHEUVELS	T Mathématiques propéd.
D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
FURON	T Géologie SPCN
Mme GANS	T Génétique
GENEVES	Biologie végétale PCB
GUILBERT	Physique CUS Orléans
HUPE	T Pétrographie
HOLLANDE	T Biologie générale
LIONS	T Analyse numérique
MAITTE	T Chimie PCB
MEYER	Physique propédeut.
NICOLAS	Géologie appliquée
PANICEL	Biologie générale
RAVIER	Pétrographie
ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
ROUBINE	Electronique
SILBER	T Chimie PCB
UEBERSFELD	T Electronique
YVON	T Théories physiques
HERVE	T Mathématiques
NERON	T Mathématiques MPC (Orsay)
Mme PECKER WIMEL	T Astrophysique
BALKANSKY	Physique MPC
LE CORRE	T Electricité
DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
GOURDIN	Physique théorique (Orsay) des hautes énergies
LEHMANN	T Physique exp. des hautes énergies
NATAF	T Physique nucléaire et radioact. (Orsay)
ECHALIER	Biologie animale PCB
BARRAUD	Physiologie cellulaire
LIORET	Physiologie végérale (Orsay)
DARS	Géologie structurale& géol. appl.
CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
BLAQUIERE	Electronique (Orsay)

ARNOUS	T Physique théorique
TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
MALLIAVIN	T Mathématiques proé. (Orsay)
GAUDEMER	Chimie proé.
PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
BROUSSE	T Mécanique théorique
ROSCH	T Astronomie
GUY	T Physique expérimentale
LAZARD	Mathématiques MPC
MOREL Pierre	Physique MPC
ARSAC	Programmation
LEFEBVRE	CChimie MPC
CHAPEVILLE	Biochimie
BENOIT	Physique CPEM
RIO	Chimie CPEM
JAUZEIN	Géologie ENS
PREVOST G.	BV CPEM
FAVARD P.	BA CPEM
VILKAS	Chimie CPEM
Mle FICINI	Chimie CPEM
LEQUEUX	Astronomie
COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
TAVERNIER	Physique CPEM
Mme ROIZEN	Physique CPEM
DURAND M.	BA SPCM
PASCAUD	Physiologie
Mme PETIT	BA CPEN
BROUSSE	Géologie (Orsay)
CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
LEBERRE	Zoologie (Orsay)
SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
de GENNES	Physique des solides (Orsay)
RIOU	Physique nucléaire exp. (Orsay)
CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
PETIZON	Chimie propé. (Orsay)
CERF	Mathématiques (Orsay)

LE SECRETAIRE GENERAL..... R. POULLAIN

A MES PARENTS

A MA FEMME

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0042

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Paris. Je prie Monsieur le Professeur P. LAFFITTE, Directeur du Laboratoire, de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé, l'intérêt et la bienveillance qu'il m'a toujours témoignés.

Je remercie Monsieur le Professeur G. PANNETIER de m'avoir accueilli dans son laboratoire à Paris au début de ma carrière de chercheur, ainsi que pour l'intérêt qu'il a constamment manifesté à mon travail.

Je remercie vivement Monsieur J. COMBOURIEU, qui a orienté mes recherches, en a discuté les résultats, et m'a fait bénéficier de ses connaissances et de son expérience dans le domaine des flammes. Je tiens à témoigner aussi de l'atmosphère amicale et compréhensive qui a toujours présidé à nos rapports.

Que Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, veuille bien croire à ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir parrainé auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Monsieur H. GUENEBAUT pour ses conseils et sa collaboration scientifique lors de travaux antérieurs.

Le personnel technique du Laboratoire m'a toujours prêté son concours avec bienveillance; je l'en remercie sincèrement.

Il m'est enfin agréable de témoigner à mes camarades mon amicale sympathie.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 7

CHAPITRE I : PREPARATION ET QUELQUES PROPRIETES DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE . 8

CHAPITRE II : DETONATION

I - Etude expérimentale de la propagation de l'onde explosive 17

II - Calcul de la vitesse théorique de détonation 23

III - Comparaison entre célérités calculées et mesurées . . . 28

CHAPITRE III : DEFLAGRATION

I - Calcul de la composition théorique des gaz brûlés à l'équilibre et de la température de flamme 30

II - Propagation de la flamme dans des tubes à pression constante 32

III - Flammes stationnaires sur des brûleurs cylindriques . . 34

IV - Propagation dans une bombe à volume constant avec inflammation centrale 42

CHAPITRE IV : ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX A L'AIDE DES THEORIES DE LA DEFLAGRATION

I - Quelques relations fournies par les théories thermiques de la déflagration - Application à la flamme de décomposition de HN_3 50

II - Application d'une théorie radicalaire de la déflagration 55

III - Conclusion 60

RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS 61

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 63

INTRODUCTION

L'étude de combustibles nouveaux ou d'usage peu courant est motivée par des raisons diverses telles que l'utilisation possible pour la propulsion d'engins ou la possibilité qu'ils offrent de tester diverses données, méthodes ou hypothèses dans des conditions très variées. La plupart d'entre eux sont des composés susceptibles de soutenir une flamme par simple décomposition (O_3; N_2H_4; B_2H_6; CH_3NO_2; ...) ou des mélanges faisant intervenir des corps autres que les hydrocarbures et l'oxygène ($Br_2 + H_2$; $F_2 + H_2$; $HNO_3 + N_2H_4$; $C_2N_2 + O_2$; ...).

Parmi ces combustibles non classiques - d'aucuns les ont qualifiés d'exotiques - nous nous sommes intéressés à l'acide azothydrique gazeux. Sa décomposition revêt dans certaines conditions aussi bien la forme d'une détonation évoluant à quelques kilomètres par seconde que celle d'une déflagration se propageant à la vitesse de quelques mètres par seconde. Par rapport à la plupart des autres flammes de combustibles gazeux, celle de HN_3 a une température maximale et une vitesse de propagation relativement élevées. D'autre part, il n'est constitué que de deux éléments, l'azote et l'hydrogène, dont les constantes thermodynamiques sont assez bien connues, et qui donnent relativement peu de combinaisons stables à haute température. C'est là un avantage certain pour entreprendre des considérations théoriques, pour étudier expérimentalement les espèces intermédiaires et l'évolution de la réaction, ainsi que pour tirer des enseignements de la confrontation des résultats théoriques et expérimentaux.

Par contre, la toxicité de HN_3, sa corrosivité, le fait que sa tension de vapeur est inférieure à la pression atmosphérique à la température ambiante et que le liquide est susceptible d'exploser très violemment, engendrent des difficultés expérimentales. Ils obligent à utiliser un appareillage sous pression réduite contrôlée et à prendre des mesures de sécurité contre d'éventuelles explosions. Ce sont en partie ces raisons qui ont limité le nombre de travaux sur l'explosion de ce composé et qui ont retardé les tentatives de stabilisation de sa flamme de décomposition.

Notre travail a porté sur les caractéristiques de la déflagration et de la détonation stables. Elles ont été déterminées expérimentalement, en prenant les précautions nécessaires pour obtenir des valeurs aussi indépendantes que possible de l'appareillage et de la méthode de détermination utilisés; ainsi elles peuvent être confrontées avec la théorie. Cette comparaison a eu pour but soit d'éprouver certaines hypothèses, soit de tirer des indications complémentaires sur la cinétique de la décomposition à haute température qui est l'un des aspects fondamentaux de la flamme; sa connaissance est nécessaire pour d'éventuelles prévisions ainsi que pour expliquer ses particularités .

Avant d'exposer ces travaux, nous donnons le mode de préparation de HN_3 ainsi que quelques propriétés physiques que nous avons dû rechercher dans la littérature ou déterminer.

CHAPITRE I

PREPARATION ET QUELQUES PROPRIETES DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE

PREPARATION DE HN_3 ET DE SES MELANGES AVEC DES GAZ INERTES

L'acide azothydrique a été préparé par action de l'acide orthophosphorique sur l'azoture de sodium anhydre[2]. Il est relativement facile de préparer aussi D_3PO_4 et d'obtenir DN_3, molécule isotopique utile pour l'étude du mécanisme réactionnel.

L'acide orthophosphorique que nous avons utilisé est soit l'acide cristallisable (85% H_3PO_4 + 15% H_2O), soit ce dernier additionné de la quantité de P_2O_5 nécessaire pour l'amener à 100% H_3PO_4.

Na N_3 anhydre est placé dans un ballon et le vide est réalisé avant l'admission de H_3PO_4. L'acide azothydrique qui se dégage est recueilli directement dans une réserve en verre préalablement vidée à 10^{-2} mm Hg. Nous n'utilisons pas de desséchant ($CaCl_2$ ou P_2O_5) entre le générateur et la réserve car HN_3 s'absorbe très fortement sur ceux-ci d'une part, et d'autre part le gaz ainsi traité donne les mêmes résultats que celui non traité. De même HN_3 purifié par congélation dans la neige carbonique, suivie de l'élimination des vapeurs résiduaires et de la distillation du résidu, conduit aux mêmes résultats (mêmes vitesses de détonation et de déflagration) que le gaz n'ayant pas subi ce traitement.

Nous avons évité le stockage de HN_3 à l'état liquide car ce dernier détone facilement et violemment[1]. Les caractéristiques de cette détonation n'ont pas été étudiées et on ne peut donc prévoir les précautions à prendre.

Les mélanges de HN_3 et d'autres gaz ont été préparés par la méthode des pressions partielles en supposant les gaz parfaits. La pression partielle de HN_3 a été maintenue au dessous de 200 mm Hg.

VARIATION DE PRESSION CONSECUTIVE A L'EXPLOSION

La décomposition explosive de HN_3 amorcée par une étincelle électrique conduit à un mélange d'azote et d'hydrogène[3] suivant l'équation

$$HN_3 \longrightarrow 1,5\ N_2 + 0,5\ H_2 \qquad (1)$$

En opérant à volume constant, et après retour des produits à la température initiale, la pression finale doit être double de la pression initiale si le gaz est pur. La présence de vapeur d'eau ou d'air dans les gaz frais, ainsi que celle d'une petite quantité d'ammoniac ou d'un composé d'azote et d'hydrogène dans les gaz brûlés, conduiraient à une pression finale moindre.

Pratiquement nous avons trouvé que la variation est conforme à l'équation (1) avec une précision meilleure que 1%. Comme cette limite de précision de 1% permet de déceler la présence de plus de 2% de vapeur d'eau ou de plus de 1,5% d'air dans les gaz frais, on peut conclure que la pureté du gaz est supérieure à 98% .

QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES

Les propriétés suivantes ont été déterminées par GUNTHER, MEYER, et MULLER SKJOLD (1, 3) :

Tension de vapeur P (mm Hg) en fonction de la température T (°C)

T	P	T	P
- 78,0	2,3	0,0	163,7
- 40,0	28	15,0	321
- 23,0	55	24,7	509
- 18,0	64		

Le point de vaporisation normale, obtenu par extrapolation de ces valeurs, est de 35,7°C. DENIS et ISHAM ont obtenu 37°C [4,1].

Densité ξ du liquide entre 0 et 21°C :

$$\xi = \frac{1,126}{1 + 0,0013\,T}$$

DENIS et ISHAM [4,1] donnent un point de congélation voisin de -80°C.

La densité de vapeur indique que le gaz est formé de molécules monomères HN_3 [5,1].

Paramètres d'interaction moléculaire.

Les relations suivantes permettent de calculer des valeurs approchées des paramètres [6] qui servent au calcul du nombre de collisions, de la viscosité et de la conductibilité thermique des gaz :

$$\sigma \simeq 1,166 \; \tilde{V}_{liq}^{1/3}$$

$$\frac{\varepsilon}{k} \simeq 1,15 \; T_v$$

σ diamètre de collision (en angströms)
$\tilde{V}_{liq}$ volume molaire du liquide dans les conditions normales en cm^3 mole $- g^{-1}$
T_v température normale de vaporisation (°K)
ε/k paramètre dépendant du potentiel d'interaction (°K)

Ces relations sont valables pour des molécules sphériques non polaires et ne peuvent donner en principe que des valeurs approximatives dans le cas de HN_3. Toutefois, la viscosité calculée en les utilisant est - comme nous le verrons dans le paragraphe suivant - en bon accord avec celle mesurée : on peut donc les adopter.

HN_3 $\quad \sigma \simeq 3,98$ (Å)
$\quad \varepsilon/k \simeq 355$ (°K)

Viscosité de HN_3 gazeux.

La théorie cinétique des gaz, telle qu'elle a été formulée par CHAPMAN et ENSKOG fournit la relation suivante qui tient compte de l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules [7] :

$$\eta = 266,93 \times 10^{-7} \; \frac{(M\,T)^{1/2}}{\sigma^2 \; \Omega^{(2,2)*}}$$

η viscosité (poises)
T température (°K)
M masse moléculaire (g/mole)
σ diamètre de collision (Å)
$\Omega^{(2,2)*}$ est une intégrale de collision. Ses valeurs ont été calculées en fonction de $\frac{Tk}{\varepsilon}$ pour différentes formes du potentiel d'interaction. Nous avons utilisé celles correspondant au potentiel de LENNARD-JONES [9].

Cette relation appliquée à HN_3 à 295°K donne

$$\eta = 109 \times 10^{-6} \text{ poise}$$

Nous avons, d'autre part, déterminé expérimentalement η_{HN_3} en comparant les écoulements de HN_3 dans des tubes capillaires avec ceux d'autres gaz de viscosités connues. Théoriquement, on démontre que [11] :

$$q = \frac{\pi}{16 \cdot \eta} \; \frac{M}{R'T} \; \frac{r^4}{L} \; (P_1^2 - P_2^2)$$

q : débit massique
r : rayon du tube cylindrique
L : longueur totale du tube
R : constante des gaz parfaits
T : température absolue
M : masse moléculaire
P_2 et P_1 : pressions à la sortie et à l'entrée du tube

En comparant les écoulements de deux gaz A et B dans un même tube à une même température, on a donc :

$$\frac{\eta_B}{\eta_A} = \frac{q_A M_B (P_1^2 - P_2^2)_B}{q_B M_A (P_1^2 - P_2^2)_A}$$

Cette relation n'est valable que si l'énergie cinétique des gaz et les perturbations aux extrémités sont négligeables ou semblables. Ces déviations dépendent du nombre de Reynolds et du rapport du diamètre à la longueur du tube [12] : il faut donc les maintenir aussi faibles que possible.

Le tableau I donne les résultats obtenus avec un tube de 0,15 cm de diamètre et 50 cm de long, à 295°K. Des tests avec l'azote, l'hydrogène et l'argon montrent que la méthode est satisfaisante.

Tableau I. — Détermination de la viscosité η de HN_3 gazeux par comparaison de son écoulement à travers un capillaire (Ø = 0,15 cm; L = 50 cm) avec celui de l'air sec ou de l'hydrogène - T = 295°K.
Réf. indique le gaz auquel HN_3 a été comparé - P_1 est la pression à l'entrée du capillaire - Re, nombre de Reynolds à l'entrée du capillaire.

Gaz comparés	P_1 (mm Hg)		Re		$10^6 \eta$ (poises)	
	Réf.	HN_3	Réf.	HN_3	Réf.	HN_3
Air sec	131	47	605	635	183	120
et	77	30	177	171	183	113
HN_3	46	28	26	28	183	110
H_2 et HN_3	43	28	14	28	88	116

Toutes les valeurs obtenues pour η_{HN_3} s'écartent peu de la valeur théorique (109×10^{-6} poise).

Viscosité des mélanges HN_3/N_2.

Ces mélanges sont ceux que nous avons utilisés dans la plupart des cas. La théorie cinétique des gaz de CHAPMAN-ENSKOG fournit des relations assez complexes pour le calcul de la viscosité des mélanges à partir des caractéristiques des composants[7]. Le tableau II donne les valeurs obtenues dans quelques cas en supposant un potentiel d'interaction du type LENNARD-JONES. Il renferme aussi les résultats obtenus en appliquant une règle simple d'additivité proportionnelle :

$$\eta_{\text{mélange}} = \sum_i x_i \eta_i$$

ou x_i désigne la fraction molaire du constituant **i**

et η_i sa viscosité .

Tableau II – **Viscosité des mélanges HN_3/N_2 à 295°K**

$\eta_{HN_3} = 110 \times 10^{-6}$ poise

$\eta_{N_2} = 178 \times 10^{-6}$

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	$10^6\eta$ (poises) potentiel LENNARD - JONES	$\sum_i x_i \eta_i$
0,25	159	161
0,50	141	144
0,75	124	127

On peut conclure que la règle d'additivité donne des résultats acceptables dans le cas des mélanges HN_3/N_2 .

Conductibilité thermique des gaz purs HN_3, N_2, H_2, He et A.

Elle peut être calculée à partir des paramètres d'interaction moléculaire et de la relation[7]:

$$\lambda = \frac{1989,1 \times 10^{-7} \; T^{1/2}}{\sigma^2 \; M^{1/2} \; \Omega^{(2,2)^*}} \cdot (0,115 + 0,354 \frac{\tilde{C}_p}{R})$$

λ : conductibilité thermique (cal cm^{-1} s^{-1} $(°K)^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits

T : température (°K)

M : masse moléculaire ($g.mole^{-1}$)

σ : diamètre de collision (Å)

$\Omega^{(2,2)*}$: intégrale de collision donnée dans les tables en fonction de $T^* = \frac{T k}{\varepsilon}$;

ε/k : paramètre caractérisant le potentiel d'interaction (°K).

$\tilde{C}p$: chaleur molaire à pression constante (cal - mole - g^{-1})

Le facteur entre parenthèses, dans la relation ci-dessus, tient compte de la polyatomicité des gaz : c'est le facteur d'EUCKEN modifié par HIRSCHFELDER[63].

Le tableau III donne les résultats obtenus en prenant les $\Omega^{(2,2)*}$ tabulées par HIRSCHFELDER et al. pour un potentiel d'interaction du type LENNARD-JONES, et les valeurs suivantes pour les paramètres d'interaction σ et ε/k :

	HN_3	N_2	H_2	He	A
σ (Å)	3,98	3,75	2,92	2,58	3,46
ε/k (°K)	355	80	38	10,2	116

Sauf pour HN_3 ces valeurs sont prises dans la référence (8).

Tableau III – Conductibilité thermique λ de quelques gaz purs, non dissociés, calculée par la théorie cinétique des gaz.

10^{-7} cal cm^{-1} $s^{-1}(°K)^{-1}$

T (°K)	295	1000	2000	3000
HN_3	373	1715	3207	4536
N_2	626	1576	2714	3629
H_2	4430	10205	17988	25125
He	3638		12507	16256
A	415		1536	2005

Avec les valeurs suivantes qu'on trouve aussi dans la littérature[8]

	σ (Å)	ε/k (°K)
N_2	3,681	91,5
H_2	2,968	33,3

on obtient des λ_{N_2} supérieures de 0,5 à 2 % et des λ_{H_2} inférieures de 0,8 à 1,4 % à celles du tableau III

Conductibilité thermique des mélanges gazeux.

Plusieurs relations ont été proposées pour calculer la conductibilité des mélanges de composition figée. La règle d'additivité proportionnelle $\lambda_{\text{mélange}} = \sum_i x_i \lambda_i$, avec x_i représentant la fraction molaire du composant i, fournit des résultats approchés, d'autant plus valables que les composants ont des caractéristiques voisines. La théorie cinétique des gaz conduit à des relations bien plus complexes si on tient compte du potentiel d'interaction moléculaire [7]. La relation de LINDSAY et BROMLEY [10] a été également souvent utilisée.

Les résultats cités dans le tableau IV ont été calculés en supposant que les gaz ne sont pas dissociés et qu'ils ne sont pas le siège de réactions. Tel est effectivement l'état du mélange H_2/N_2 à 2000°K. Tel est approximativement l'état des autres mélanges chauffés brusquement par compression (onde de choc) et avant que la dissociation ne soit appréciable. Si on prend en considération les réactions dont est le siège le mélange, le calcul devient plus complexe[63]; il conduit dans le cas des dissociations exothermiques ($H_2 \rightleftarrows 2H$ par exemple) à des valeurs plus élevées de λ. Dans de tel cas les valeurs du tableau IV peuvent servir de valeurs limites.

On constate que la règle d'additivité proportionnelle n'introduit pas de gros écart par rapport aux 2 autres dans le cas HN_3/N_2; par contre elle n'est pas utilisable pour les mélanges de gaz très différents tels que H_2/N_2 ou HN_3/H_2 .

Tableau IV – Conductibilité thermique de mélanges de composition gelée en 10^{-7} cal cm^{-1} s^{-1} $(°K)^{-1}$ - λ' : calculée par additivité proportionnelle des conductibilités λ_1 et λ_2 des composants.

λ'' : calculée par la théorie cinétique des gaz (relations de la référence 7) avec potentiel d'interaction du type LENNARD-JONES.
λ''' : calculée par la relation de LINDSAY et BROMLEY.

Composition		Température	Conductibilités des composants		Conductibilité du mélange (composition figée)		
Gaz 1	Gaz 2		λ_1	λ_2	λ'	λ''	λ'''
50% HN_3	+ 50% N_2	295	372,5	625,8	499,2	441	490
"	"	2000	3207	2714	2961		3013
50% HN_3	+ 50% He	3000	4536	16256	10396	6254	7067
50% N_2	+ 50% H_2	3000	3629	25125	14377		10469
75% N_2	+ 25% H_2	3000	3629	25125	9002		6519
"	"	2000	2714	17988	6532	4512	4764

Chaleur de décomposition de HN_3.

L'enthalpie de décomposition du gaz à 298°K a été déterminée récemment par GRAY et WADDINGTON[13] :

$HN_3 \longrightarrow 1,5\ N_2 + 0,5\ H_2$ $\qquad Q_{P,\ 298°K} = -\ 71,66$ Kcal/mole (exothermique)

Une détermination antérieure par d'autres chercheurs[3] avait donné à volume constant :

$$Q_{v,\ 298°K} = -\ 70,9 \pm 0,5 \text{ Kcal/mole}.$$

Ce qui donnerait à pression constante - 70,3 Kcal/mole.

Nous avons utilisé la valeur - 71,66 Kcal/mole.

Vitesse du son dans HN_3 gazeux et HN_3/N_2.

Nous avons comparé dans un même tube de KUNDT[14] les ondes stationnaires dans ces gaz avec celles que donnent l'azote ou l'argon, gaz pour lesquels la vitesse du son est déjà connue. Si L désigne la distance entre 2 noeuds et c la vitesse du son, on a en comparant un gaz donné à un autre de référence (indice 0) :

$$\frac{L}{L_0} = \frac{c}{c_0}$$

Cette relation permet de tirer c, connaissant c_0 et en mesurant L et L_0.

Le tube a un diamètre de 3,2 cm et une longueur totale de 114cm. Les ondes stationnaires sont excitées à l'aide des vibrations longitudinales (fréquence 2880 hz) d'une tige en verre terminée par un piston. Un autre piston à noyau de fer, manoeuvrable de l'extérieur à l'aide d'un aimant, permet de réaliser l'accord de la fréquence de la tige avec l'une des fréquences propres du tube. Les figures d'ondes stationnaires sont visualisées à l'aide d'une petite quantité de poudre de lycopode dispersée le long du tube.

Les résultats obtenus en opérant entre 100 et 250 mm Hg sont consignés dans le tableau V. Dans ces déterminations nous n'avons pas tenu compte de l'influence des parois; elle se traduit par une diminution de l'ordre de 1% de la valeur de L et donc de c Mais du fait que nous avons opéré par comparaison entre gaz assez voisins et que la valeur adoptée pour c_0 est corrigée pour cet effet, il s'en suit que la correction est en grande partie faite aussi sur c .

Tableau V – Vitesse du son (c) et rapport (γ) des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants des mélanges HN_3/N_2 à 294°K.

$\frac{HN3}{HN3 + N_2}$	1,00	0,80	0,50	0,25	0
c (cm/s)	266	279	302	323	349
γ	1,245	1,28	1,33	1,36	1,40

Rapport des chaleurs spécifiques.

Si nous admettons que les lois des gaz parfaits sont valables pour les mélanges étudiés au paragraphe précédent, le rapport γ des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants peut être calculé à l'aide de la relation :

$$c = \left(\frac{\gamma R T}{M}\right)^{1/2}$$

R constante des gaz parfaits

T température absolue

M masse moléculaire

γ ainsi calculé pour HN_3 pur est en accord avec la valeur 1,235 qu'on peut tirer des chaleurs spécifiques calculées par DOWS et PIMENTEL [15] à partir des données spectroscopiques et en considérant HN_3 parfait.

LIMITES D'INFLAMMABILITE

Les pressions limites d'inflammabilité de HN_3 pur ou dilué par N_2, H_2, A, CO_2, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, CH_4, C_6H_{14}, C_7H_{16}, ont été déterminées [2,16,17] dans une bombe sphérique à volume constant de 100 cm^3 environ. L'inflammation était effectuée au centre par un train d'étincelles jaillissant entre 2 électrodes reliées à une bobine d'induction. Pour HN_3 pur la pression limite d'inflammabilité est voisine de 5 mm Hg. Les mélanges limites à 50 mm Hg ont pour compositions respectives :
23 % HN_3 + 77 % N_2 ; 38 % HN_3 + 62 % H_2 ; 20 % HN_3 + 80 % A

En utilisant l'étincelle de décharge d'un condensateur, d'autres auteurs [18] ont constaté que la pression limite de HN_3 pur varie avec la tension de charge du condensateur.

AUTOINFLAMMATION

GRAY et WADDINGTON [19] ont étudié l'autoinflammation de HN_3 dans un cylindre en quartz entre 450°C et 650°C environ : la pression limite de HN_3 varie entre 40 et 5 mm Hg environ.

CHAPITRE II

DETONATION

I - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PROPAGATION DE L'ONDE EXPLOSIVE

Lorsqu'on enflamme par une étincelle électrique l'acide azothydrique pur ou dilué contenu dans un tube, la flamme se propage plus ou moins rapidement et avec plus ou moins de violence. La décomposition s'accompagnant d'uneforte luminosité, on peut l'enregistrer à l'aide d'une caméra à tambour ou à miroir tournant et déterminer s'il s'agit d'une détonation ou d'un autre régime.

Les tubes que nous avons utilisés sont en verre Pyrex. Ils sont cylindriques, fermés aux deux extrémités, et ont en général une longueur voisine de 2 mètres. Des tubes de parois de 1,5 mm d'épaisseur, de 1 cm de rayon et 2 m de long résistent aux contraintes développées par la détonation de HN_3 à 100 mm Hg, mais peuvent être détruits à partir de de 200 mm Hg de HN_3. Des anneaux opaques collés sur la paroi du tube servent de repères de distances.

L'inflammation a été faite à l'une des extrémités des tubes par un train d'étincelles électriques jaillissant entre deux électrodes reliées à une bobine d'induction (type "Homoflux").

La caméra enregistreuse à tambour tournant à une vitesse de déplacement linéaire du film de 75 m/s. Son axe est parallèle au tube de détonation. La tension d'alimentation est stabilisée à $\pm$ 1 %. Sa vitesse exacte de rotation est déterminée au moment même de l'enregistrement avec le dispositif suivant : un disque perforé solidaire de l'axe du tambour intercepte un faisceau lumineux qui éclaire une cellule photoélectrique; la fréquence du courant modulé sortant de la cellule est mesurée par un fréquencemètre préalablement vérifié à l'aide d'un quartz étalon.

La figure (1 a) reproduit l'un des enregistrements obtenus. On remarque une région de prédétonation suivie de la formation d'une onde de détonation dont la vitesse devient rapidement constante. On n'observe pas d'irrégularités du front ou des stries dans les gaz brûlés. La distance de prédétonation est relativement plus courte que celle observée avec les mélanges hydrocarbure-oxygène à la même pression. La figure (1 b) diffère de la précédente par la valeur presque nulle de la distance de prédétonation.

Mesure de la vitesse de détonation D.

La vitesse de détonation se déduit de la pente de la trace du front de détonation sur le cliché, de la vitesse de rotation du tambour et du grandissement de l'objectif de la caméra. Le grandissement est déterminé en comparant la distance des anneaux repères sur le tube et celle de leurs images. Toutes les lectures de distances sur le cliché, aussi bien pour la détermination de la pente que pour celle du grandissement, sont faites au comparateur à 0,01 mm près. Ainsi, la dispersion moyenne des résultats dans des conditions identiques est de l'ordre de 0,5%.

Les valeurs citées dans le tableau VI ont été mesurées à partir du stade où la vitesse ne varie plus, à la précision des mesures près. Quelques mesures effectuées dans un tube de 5 m de longueur et 1,6 cm de diamètre montrent que l'onde atteint rapidement une vitesse constante. Cette vitesse est la même que celle obtenue dans des tubes de 2 m environ. D'autre part, dans aucun des cas cités, nous n'avons observé de fluctuations périodiques du type "spin". Ces indices semblent indiquer que la détonation est stable.

FIG. I a – Enregistrement de la propagation de l'onde explosive dans un mélange 50 % HN_3 + 50 % H_2 à 50 mm Hg et 295° K.

FIG. I b – Enregistrement de l'onde explosive dans HN_3 à 50 mm Hg et 295° K.

Influence du diamètre du tube.

D a été déterminé dans 4 tubes de rayons respectifs :

$r_1 = 1,80$ cm $\quad r_2 = 0,56$ cm $\quad r_3 = 0,21$ cm $\quad r_4 = 0,085$ cm

L'enregistrement dans ces 3 derniers tubes a été effectué simultanément pour permettre une comparaison plus présice. A cet effet ils ont été disposés parallèlement à 2cm environ l'un de l'autre et, pour éviter les difficultés d'allumage, reliés à une même chambre d'inflammation plus large (r = 2 cm, L = 30 cm). Après passage de l'onde de cette dernière aux tubes plus étroits on observe une période transitoire, d'autant plus apparente que le tube est étroit, mais la vitesse de propagation évolue rapidement vers une valeur constante. Cette dernière est indiquée dans le tableau VI.

Pour un mélange à une pression initiale fixe, la courbe représentative de D_r en fonction de 1/r est approximativement une droite, ce qui est conforme aux prévisions théoriques. Son extrapolation à $1/r = 0$ donne D_∞, c'est à dire une valeur idéale indépendante de l'effet du tube.

Tableau VI – Célérité des ondes explosives se propageant dans HN_3 pur ou dilué contenu dans des tubes cylindriques (rayons en cm : $r_1 = 1,80$ $r_2 = 0,56$ $r_3 = 0,21$ $r_4 = 0,085$) à différentes pressions initiales P_1. Température des gaz frais : 295°K

	Pression P_1 (mm Hg)	D_∞ (m/s)	D_{r_1}	D_{r_2}	D_{r_3}	D_{r_4}
HN_3	10,0	2 774	2 768	2 700	2 602	2 372
"	25,0	2 778	2 773	2 740	2 710	2 587
"	50,0	2 783	2 780	2 769	2 743	2 694
"	100,0	2 802	2 800	2 793	2 783	2 746
90% HN_3 + 10% N_2	50,0	(2 725)	2 723	-	-	-
80% HN_3 + 20% N_2	50,0	2 643	2 640	2 625	2 598	2 541
65% HN_3 + 35% N_2	50,0	(2 490)	2 485	-	-	-
50% HN_3 + 50% N_2	50,0	2 320	2 315	2 286	2 247	-
50% HN_3 + 50% A	50,0	2 277	-	2 256	2 221	2 142
50% HN_3 + 50% He	50,0	3 056	3 047	3 019	2 967	2 830
50% HN_3 + 50% H_2	50,0	2 882	2 877	2 832	2 788	2 610

L'influence du tube sur D a été abordée du point de vue théorique de différentes manières. MANSON et GUENOCHE[20] supposent que la réaction chimique est inhibée ou très fortement modifiée dans une couche adjacente à la paroi et qu'elle est complète au-delà. Ils expriment la variation de la vitesse de détonation en fonction de l'épaisseur de la couche inhibée, comme cette épaisseur peut être reliée au rayon r_L du tube limite où toute la charge est inhibée, ils arrivent à la relation approximative suivante, valable pour $r \gg r_L$:

$$D \simeq D_\infty \left(1 - \frac{r_L}{r}\right)$$

ZELDOVICH [21] évalue les perturbations dues à l'échange de chaleur et à la friction entre la paroi et le gaz dans l'onde de détonation d'épaisseur e ; il arrive à l'expression

$$\frac{D_\infty - D_r}{D_\infty} \simeq \frac{k\,e}{r}$$

où k est une constante. Une évaluation grossière fournit $k \simeq \frac{1}{60}$ [21]

Le tableau VII donne quelques valeurs de r_L et $k\,e$ obtenues en appliquant les 2 relations précédentes aux données du tableau VI.

Par ailleurs, ZELDOVICH exprime l'épaisseur de la zone de réaction par la relation :

$$e = \frac{D - \omega(1)}{\varphi(1)} \cdot \frac{(T')^2}{E} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_{T=T'}$$

dans laquelle $\omega(1)$ et T' représentent la vitesse absolue et la température des gaz immédiatement après l'onde de choc, c'est-à-dire au début de la réaction,

T la température,

D la vitesse de détonation,

β la concentration relative en combustible par unité de masse par rapport à la concentration initiale,

E l'énergie d'activation de la réaction,

$\varphi(1) = \left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right)_{\beta=1}$ avec t représentant le temps.

Si la vitesse de réaction est proportionnelle à $P^m \exp \frac{-E}{RT}$, on aura :

$$\varphi(1) = \left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right)_{\beta=1} \propto (P')^{m-1} \exp \frac{-E}{RT'}$$

P' étant la pression immédiatement après l'onde de choc, m l'ordre global de la réaction, R la constante des gaz parfaits.

Dans le cas des ondes de détonation se propageant dans HN_3 pur à différentes pressions initiales P_1, plusieurs termes varient relativement peu, et on tire :

$$P' \propto P_1 \quad \text{et} \quad e \propto \frac{1}{(P')^{m-1}} \quad ; \quad \text{donc} \quad e \propto \frac{1}{P_1^{m-1}}$$

La figure 2 permet de tirer $m - 1 = 0,95$ pour HN_3 entre 10 et 100 mm Hg, et donc $m = 1,95$. Nous retrouverons une valeur très voisine pour l'ordre global de la réaction chimique dans les conditions de la déflagration.

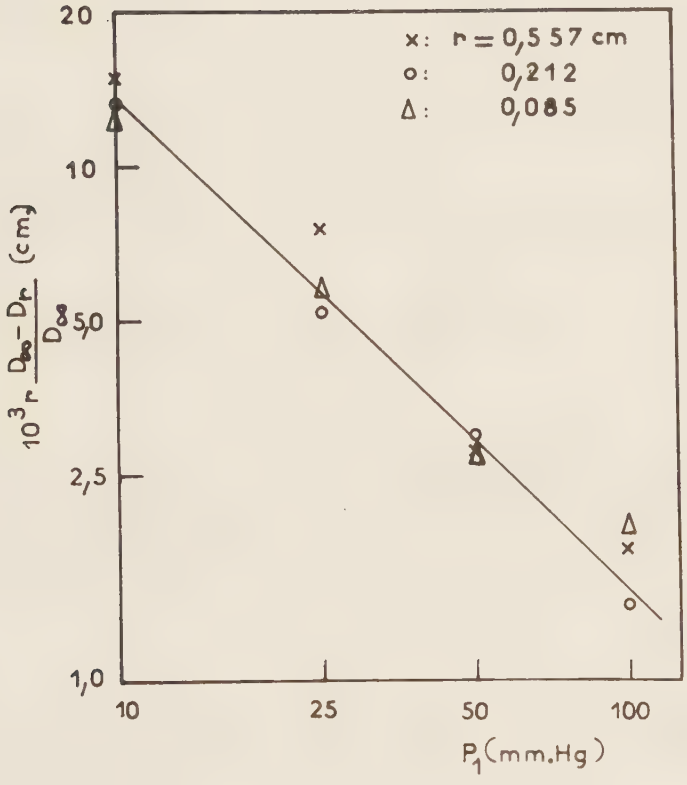


FIG. 2 - (Echelle logarithmique)

Tableau VII

Composition	Pression P_1 mm Hg	r (cm)	$r_L = k\ e$ (10^{-3} cm)
HN_3	10	0,56	14,9
"	"	0,21	13,1
"	"	0,085	12,3
"	25	0,56	7,6
"	"	0,21	5,2
"	"	0,085	5,8
"	50	0,56	2,8
"	"	0,21	3,0
"	"	0,085	2,7
"	100	0,56	1,8
"	"	0,21	1,4
"	"	0,085	2,0
80% HN_3 + 20% N_2	50	0,56	3,8
"	"	0,21	3,6
"	"	0,085	3,3
50% HN_3 + 50% N_2	50	0,56	8,2
"	"	0,21	6,7
50% HN_3 + 50% A	50	0,56	5,1
"	"	0,21	5,2
"	"	0,085	5,0
50% HN_3 + 50% He	50	0,56	6,7
"	"	0,21	6,1
"	"	0,085	6,3
50% HN_3 + 50% H_2	50	0,56	9,7
"	"	0,21	6,9
"	"	0,085	8,0

II - CALCUL DE LA VITESSE THEORIQUE DE DETONATION

Les symboles utilisés dans la suite du chapitre sont :

P pression;

T température;

v volume spécifique;

R constante des gaz parfaits;

ΔH variation d'enthalpie;

γ rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants;

$Q_{P_1T_1}$ chaleur de réaction à pression constante et à la température des gaz frais;

n nombre de moles par unité de masse,

D_{th} célérité théorique de l'onde explosive;

D_∞ célérité dans un tube théoriquement infini, déduite des mesures dans différents tubes de rayons r_i .

Indice 1 : réfère aux gaz frais immédiatement devant l'onde;
Indice 2 : " gaz brûlés " après "

Le calcul repose sur la théorie thermo-hydrodynamique due à CHAPMAN et à JOUGUET, elle a été reprise dans de nombreux ouvrages (référence 22 par exemple). Le système formé par les équations de conservation, les équations d'état des gaz avant et immédiatement après l'onde de détonation et la condition CHAPMAN-JOUGUET permettent de déterminer l'état des gaz brûlés immédiatement derrière l'onde stable critique (état 2CJ) et de déduire D_{th}.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre ce système. Nous avons utilisé celle exposée par RIBAUD et MANSON, que nous allons retracer brièvement en traitant le cas de la détonation de HN_3 sous une pression de 10 mm Hg.

Le système peut se ramener dans le cas des gaz parfaits à :

[1] $$\left(\Delta H_2\right)_{T_1 P_1}^{T_2 P_2} = \frac{1}{2} n_1 R T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)\left(1 + \frac{v_2}{v_1}\right) + Q_{P_1T_1}$$

[2] $$\frac{P_2}{P_1} = \frac{n_2 \; T_2 \; v_1}{n_1 \; T_1 \; v_2}$$

[3] Condition C J : l'état 2CJ est représenté par le point supérieur de contact de la tangente issue du point représentatif des conditions initiales (P_1, v_1) avec la courbe d'HUGONIOT ou adiabatique dynamique, lieu des points (P_2, v_2) satisfaisant aux 2 équations précédentes.
Cette condition revient aussi à rechercher l'état qui rend
$\frac{(P_2/P_1) - 1}{1 - (v_2/v_1)}$ minimum.

Tracé d'une portion de l'adiabatique dynamique.

1°) $(\Delta H_2)_{T_1\ P_1}^{T_2\ P_2}$ et n_2 sont calculés pour plusieurs températures T_2 et pressions P_2 arbitraires qui encadrent l'état 2 C J. Pour cela il est d'abord nécessaire de déterminer la composition des gaz brûlés dans ces conditions.

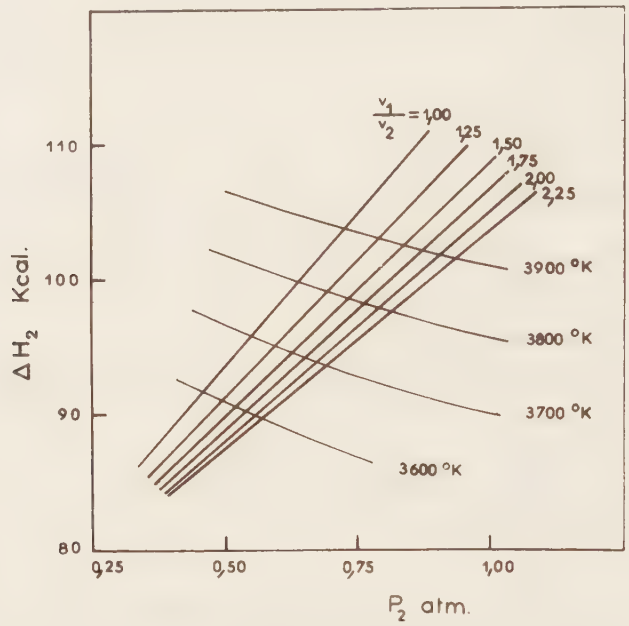


FIG: 3 – Solution graphique de l'équation [I] dans le cas de de I mole HN_3 à P_1 = 0,0132 atm. soit 10 mm Hg.

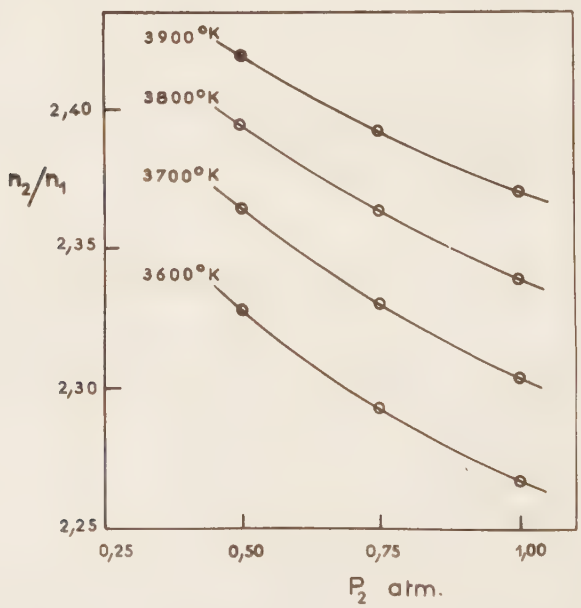


FIG. 4 – Variation relative du nombre de moles dans la décomposition de HN_3

Nous avons supposé que la décomposition de HN_3 est totale et que l'équilibre physico-chimique est atteint. Les principaux constituants des gaz brûlés sont l'azote ($N_2 \rightleftarrows 2\,N$), l'hydrogène ($H_2 \rightleftarrows 2\,H$) et éventuellement d'autres gaz inertes (He ou A) ajoutés comme diluants. La fraction de N à l'équilibre, ainsi que celles de NH et NH_3 sont très faibles et n'affectent pratiquement pas les résultats. Les constantes d'équilibre, enthalpies et chaleurs de dissociation nécessaires au calcul sont fournies dans la référence 23 pour N_2 et H_2, la référence 24 pour NH, et la référence 1 pour NH_3. La dissociation de l'azote a été toutefois corrigée en prenant la valeur récente de l'énergie de dissociation $(\Delta H_{N_2})_o^o$ = 225,1 Kcal/mole au lieu de 170,2 Kcal/mole.

A partir des compositions des gaz brûlés à différents (P_2 , T_2), des enthalpies des constituants et des chaleurs de dissociation de ceux-ci , on déduit $(\Delta H_2)_{T_1\ P_1}^{T_2\ P_2}$ et n_2/n_1. Des courbes $(\Delta H_2)_{T_1\ P_1}^{T_2\ P_2}$ en fonction de P_2, et n_2/n_1 en fonction de P_2, sont alors tracées pour différentes températures T_2 (cf. figures 3 et 4).

2°) Sur le même graphique de la figure 3 est tracé un réseau de droites représentant le second membre de l'équation [1] pour différentes valeurs arbitraires de v_1/v_2 encadrant la valeur v_1/v_{2CJ}. Une valeur approximative de cette dernière est donnée par [25]: $v_1/v_{2CJ} \simeq 1 + 1/\gamma_1$.

3°) Les intersections de ces droites avec les courbes $(\Delta H_2)_{T_1\ P_1}^{T_2\ P_2}$ sont des solutions de l'équation [1] et permettent de tracer dans le plan $(\frac{P_2}{P_1} ; \frac{v_1}{v_2})$ un réseau de courbes (cf. figure 5). Un seul point de chacune de ces courbes satisfait également l'équation [2]. Les données des figures 4 et 5 servent à le rechercher par approximations successives.

4°) L'ensemble de ces derniers points est l'adiabatique dynamique. Elle peut être représentée dans le plan $(\frac{P_2}{P_1} , \frac{v_2}{v_1})$. Le point de contact de la tangente issue du point (1, 1) représente l'état 2CJ recherché (cf. figure 6).

5°) la vitesse théorique de propagation de l'onde de détonation critique est :

$$\mathcal{D}_{th} = v_1 \left(\frac{P_{2CJ} - P_1}{v_1 - v_{2CJ}} \right)^{1/2} = n_1 R T_1 \left(\frac{\frac{P_{2CJ}}{P_1} - 1}{1 - \frac{v_{2CJ}}{v_1}} \right)^{1/2}$$

où R est la constante des gaz parfaits exprimée pour une masse unité

En appliquant cette méthode à HN_3 pur ou dilué par des gaz inertes nous avons obtenu les résultats du tableau VIII.

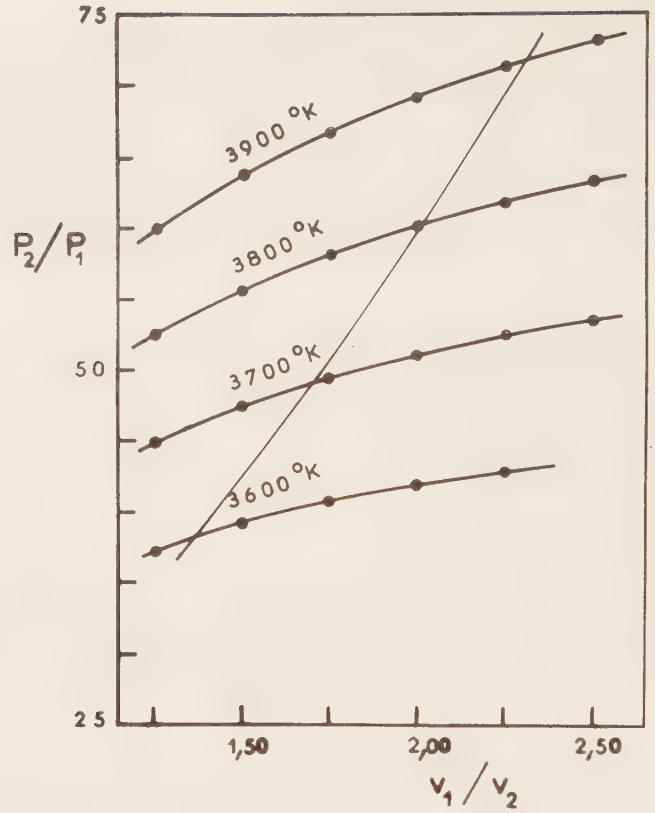


FIG. 5 – Recherche de quelques points de l'adiabatique dynamique de HN_3 pur à $P_1 = 0,0132$ atm..

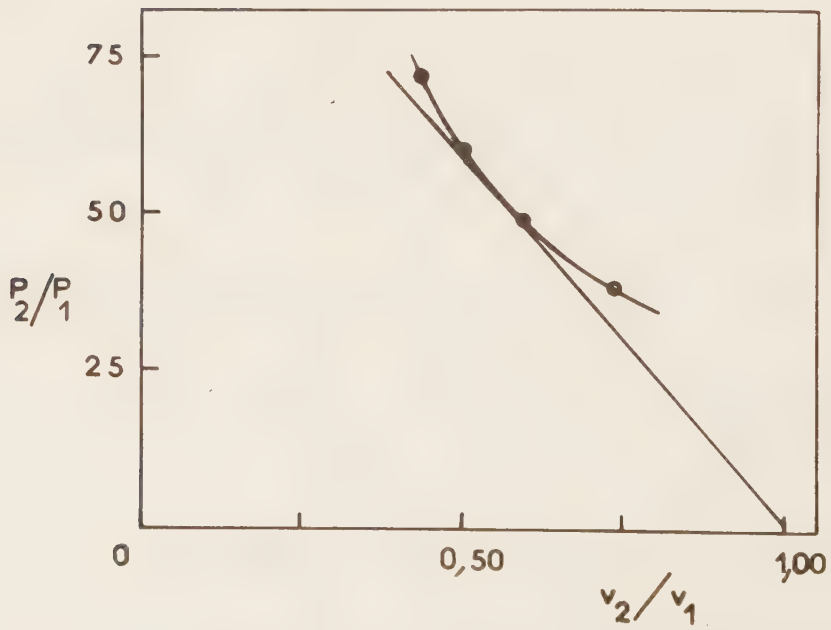


FIG. 6 – Partie de l'adiabatique dynamique de HN_3 pur à $P_1 = 0,0132$ atm.

Tableau VIII – Caractéristiques théoriques de l'onde de détonation critique se propageant dans HN_3 pur ou dilué. Température des gaz frais T_1 = 298°K.

Composition	P_1 (mm Hg)	$\frac{P_{2CJ}}{P_1}$	$\frac{v_1}{v_{2CJ}}$	T_{2CJ} (°K)	D_{th} (m/s)	D_∞ (m/s)
HN_3	100,0	59,0	1,82	4 231	2 727	2 802
"	25,0	55,5	1,81	3 924	2 650	2 778
"	10,0	53,0	1,80	3 736	2 596	2 774
50% HN_3 + 50% N_2	50,0	35,0	1,845	3 526	2 276	2 320
50% HN_3 + 50% A	50,0	36,9	1,79	3 747	2 203	2 277
50% HN_3 + 50% He	50,0	36,9	1,79	3 747	2 926	3 056
50% HN_3 + 50% H_2	50,0	32,5	1,81	3 300	2 787	2 882

Pour évaluer la précision de la technique semi-graphique de résolution utilisée, on peut vérifier directement que ces caractéristiques satisfont les équations de base.

D'autre part, pour tenter de préciser l'influence sur le résultat final de la méthode de détermination du point 2 CJ parmi tous les états représentés par l'adiabatique dynamique, nous avons refait le calcul en remplaçant la condition de tangence par la relation[26]

$$- \gamma_{2CJ} \frac{P_{2CJ}}{v_{2CJ}} = \frac{P_{2CJ} - P_1}{v_{2CJ} - v_1}$$

γ_{2CJ} a été calculé à partir des fractions molaires x_2 des constituants du mélange à l'état C.J. et des chaleurs spécifiques molaires $C_{p,2}$ de ces constituants, par la relation

$$\gamma_{2CJ} = \frac{\Sigma\, x_2\, C_{P2}}{(\Sigma\, x_2\, C_{P2}) - R}$$

Le tableau IX donne les résultats obtenus. On constate que T_2 et D_{th} sont très proches de celles du tableau VIII, alors que P_2 et v_2 en diffèrent davantage.

Tableau IX – Caractéristiques de l'onde de détonation de HN_3. Température des gaz frais T_1 = 298°K. L'état 2CJ satisfait à la relation

$$- \gamma_{2CJ} \cdot \frac{P_{2CJ}}{v_{2CJ}} = \frac{P_{2CJ} - P_1}{v_{2CJ} - v_1}$$

	P_1 (mmHg)	$\frac{P_{2CJ}}{P_1}$	$\frac{v_1}{v_{2CJ}}$	γ_{2CJ}	T_{2CJ} (°K)	D_{th} (m/s)
50% HN_3 + 50% N_2	50,0	32,7	1,74	1,305	3 499	2 278
50% HN_3 + 50% A	50,0	34,5	1,70	1,39	3 712	2 209
50% HN_3 + 50% He	50,0	34,5	1,70	1,39	3 712	2 934
50% HN_3 + 50% H_2	50,0	31,1	1,74	1,307	3 283	2 791

L'emploi du coefficient d'expansion isentropique au lieu du rapport γ_{2CJ} des chaleurs spécifiques conduirait à des célérités D_{th} légèrement plus faibles[30].

III - COMPARAISON ENTRE CELERITES CALCULEES ET MESUREES

L'examen des deux dernières colonnes du tableau VIII montre que D_{th} est inférieur à D_{∞} expérimental. L'écart relatif, bien que n'étant pas excessif ($< 7\%$), dépasse dans la plupart des cas la limite d'erreur accidentelle. Il est d'autant plus fort que la pression est plus basse.

Comme il est indiqué au paragraphe précédent il ne peut s'expliquer uniquement par la méthode utilisée.

Il ne peut provenir des données thermodynamiques sur l'azote ou l'hydrogène car elles sont assez précises et ont été souvent éprouvées. Quant à la valeur de la chaleur de décomposition de HN_3 utilisée (71,66 Kcal/mole), c'est la valeur la plus élevée disponible et elle diffère de celle d'une autre détermination (cf. chapitre I) de moins de 2%. D'après la relation approximative[21]

$$D_{th} \simeq [2 (\gamma^2 - 1) Q]^{1/2}$$

où Q représente la chaleur de réaction par unité de masse de l'explosif, une erreur de 2% sur Q ne pourrait entraîner qu'un écart de 1% sur D_{th}.

Nous avons supposé que la décomposition de HN_3 est totale; l'hypothèse contraire ne pourrait qu'abaisser encore D_{th} et que creuser davantage l'écart avec D_{∞} .

Il a été admis aussi que les gaz frais ou brûlés obéissent aux lois des gaz parfaits. Si cette hypothèse est la seule à être approchée, l'écart entre D_{th} et D_{∞} devrait être d'autant plus faible que la pression est plus basse, ce qui n'est point le cas.

Il a été supposé également que les gaz brûlés dans l'état 2CJ sont en équilibre thermochimique. Plusieurs études ont montré qu'il n'en est pas nécessairement ainsi. Les recherches de HALL et RUSSO[31] sur les gaz sortant des tuyères supersoniques montrent que le retard à l'établissement de l'équilibre est d'autant plus important que la pression est basse : ceci est en accord avec le sens des variations de l'écart entre D_{th} et D_{∞} qu'on observe pour HN_3 entre 10 et 100 mm Hg. Il pourrait y avoir nonéquipartition de l'énergie entre les degrés de liberté, ou présence d'un composé exothermique intermédiaire en concentration hors d'équilibre, ou retard à la dissociation, etc... Le tableau X indique que pour HN_3 pur l'écart entre D_{th} et D_{∞} varie dans le même sens que la fraction d'hydrogène qui serait dissocié dans l'état 2CJ si l'équilibre y était atteint.

Tableau X – Composition théorique des gaz brûlés dans le plan CHAPMAN-JOUGUET dans la détonation de HN_3 pur.

P_1 (mm Hg)	% N_2	% H_2	% N	% H	D_{th} (m/s)	D_{∞} (m/s)
100	65,4	9,19	0,10	25,3	2 727	2 802
25	64,4	7,46	0,08	28,0	2 650	2 778
10	63,8	6,48	0,06	29,6	2 596	2 774

D'autre part le plus faible écart entre D_{∞} et D_{th} dans le tableau VIII (mélange 50% HN_3 + 50% N_2) correspond à la plus faible teneur en hydrogène dissocié dans l'état 2 CJ. Il n'est cependant pas possible de conclure indiscutablement à un retard dans la dissociation de l'hydrogène car une réaction liée à la concentration en hydrogène atomique, aussi bien que l'intervention simultanée de plusieurs des facteurs cités ci-dessus, peuvent donner le même résultat.

Pour pousser plus avant cette analyse, des données complémentaires sur la structure réelle de l'onde et sur les réactions chimiques dans celle-ci sont nécessaires.

CHAPITRE III

DEFLAGRATION

Il a été signalé au chapitre précédent que la décomposition de HN_3 pur dans des tubes à volume constant évolue rapidement vers une détonation, même à des pressions voisines du seuil d'inflammabilité. L'emploi de tubes ouverts à l'une des extrêmités, de manière à maintenir la pression constante, n'empêche pas une telle évolution; elle ne permet pas d'obtenir de déflagration stable avec HN_3 non dilué. Par contre, malgré cette tendance à détoner, nous avons obtenu des flammes stationnaires sur des brûleurs. Dans une bombe à volume constant avec inflammation centrale, la flamme se propage rapidement mais sa vitesse radiale reste éloignée de la célérité des ondes explosives. Ces vitesses radiales permettent de déduire des vitesses fondamentales de déflagration voisines de celles obtenues avec le brûleur.

Avant d'exposer les observations faites dans ces différents cas, nous donnons les températures théoriques des flammes de HN_3 pur ou dilué par N_2, à pression constante.

1 - CALCUL DE LA COMPOSITION THEORIQUE DES GAZ BRULES A L'EQUILIBRE ET DE LA TEMPERATURE DE FLAMME.

Ce calcul repose sur la thermodynamique[22] et suppose que les équilibres chimiques, ainsi que l'équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté sont réalisés.

La décomposition de HN_3 à haute température conduit, après retour des produits à la température ambiante, à un mélange d'azote et d'hydrogène[3]. Dans la flamme ces corps participent à différentes réactions dont les principales sont :

$$H_2 \rightleftharpoons 2\,H \qquad [1]$$

$$N_2 \rightleftharpoons 2\,N \qquad [2]$$

$$N_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\,NH \qquad [3]$$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 \qquad [4]$$

Les constantes de ces équilibres et les enthalpies des corps mis en jeu sont données dans les références 23, 24 et 1. Le calcul de la composition des mélanges ainsi obtenus montre que, dans le domaine qui nous intéresse (pression supérieure à 10 mm Hg et température entre 2000 et 3000°K), les fractions de N, NH, NH_3 sont très faibles. Ces dernières seront négligées car leur prise en considération n'affecte que très peu le bilan énergétique. La composition du mélange (N_2, H_2, H) obtenu à une température et à une pression données se ramène donc à la résolution de l'équation traduisant l'équilibre [1].

Considérons la déflagration à pression constante d'un mélange x HN_3 + (1 - x) N_2 initialement à la température T_o . Il en résulte un mélange de gaz brûlés de composition globale (1 + 0,5 x)N_2 + 0,5xH_2 dont la proportion d'hydrogène dissocié à différentes températures T peut être calculée. On peut par suite calculer les variations d'enthalpie $(\Delta H)_{T_o}^{T}$ entre l'état de ce mélange à T_o et son état à ces différentes températures T, compte tenu de l'énergie de dissociation de l'hydrogène. La température d'équilibre T_f dans la flamme est identifiée avec la température T pour laquelle $(\Delta H)_{T_o}^{T=T_f}$ est égale à la chaleur de décomposition de x HN_3 à pression constante et à T_o. Ce calcul suppose, outre que l'équilibre physico-chimique est atteint, que les pertes par rayonnement ou conduction vers le milieu extérieur, ainsi que la variation d'énergie cinétique des gaz traversant la flamme sont négligeables vis à vis de $(\Delta H)_{T_o}^{T_f}$.

La figure 7 donne la variation de T_f en fonction de la pression P pour différentes compositions du mélange initial, à T_o = 296°K. Les pentes des droites sont :

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	1,00	0,50	0,33	0,25
$\frac{\partial \log T_f}{\partial \log P}$	0,041	0,028	0,012	0,003

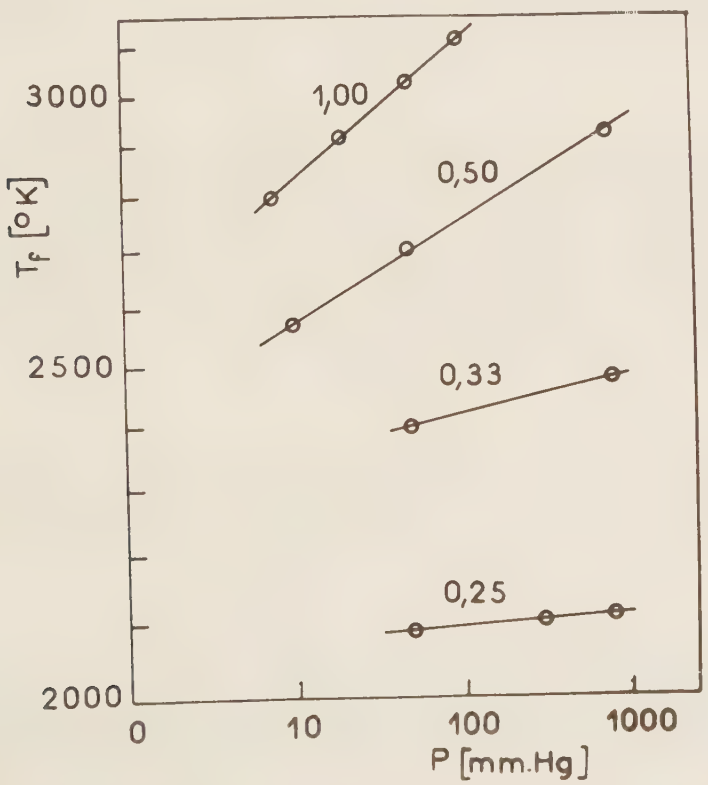


FIG: 7 – (Echelle logarithmique). Influence de la pression sur la température théorique de flamme. La fraction molaire de HN_3 dans les gaz frais est indiqué sur chaque courbe.

Le tableau XI donne la composition des gaz brûlés à l'équilibre à 50 mm Hg, les gaz frais étant à T_o = 296°K.

Tableau XI –

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$		1,00	0,70	0,50	0,333	0,25
T_f (°K)		3024	2877	2704	2395	2088
Fractions molaires dans les gaz brûlés	N_2	0,667	0,737	0,800	0,866	0,898
	H_2	0,112	0,119	0,121	0,113	0,099
	H	0,221	0,143	0,078	0,020	0,003

II - PROPAGATION DE LA DECOMPOSITION DE HN_3 DANS DES TUBES A PRESSION CONSTANTE

L'appareillage utilisé est celui décrit par COMBOURIEU[32]. Un tube vertical (diamètre Ø = 25,2 mm, longueur L = 120 cm) est fermé à son extrêmité inférieure; son extrêmité supérieure où s'effectue l'inflammation par une étincelle haute tension est reliée à un réservoir de 75 litres par l'intermédiaire d'une vanne à passage direct qui ne s'ouvre qu'au moment de l'inflammation. Le réservoir est rempli d'azote à la même pression que le gaz combustible du tube. Pour éliminer les vibrations éventuelles de la colonne de gaz dans le tube, il a été fait usage de diaphragmes[33] et de tampons de laine de verre disposés aux extrêmités.

L'enregistrement de la propagation de la flamme a été obtenu par une caméra à tambour tournant (méthode de MALLARD et LE CHATELIER), et l'aspect du front de flamme à l'aide d'une caméra spéciale à film mobile sans fin permettant de suivre son image sur un certain parcours[32]. Ce procédé donne des clichés nets, même pour des flammes peu actiniques et rapides.

Les essais avec HN_3 pur ont conduit à des détonations, même au voisinage de la limite d'inflammabilité. Pour les mélanges dilués à 50% N_2, les vitesses linéaires sont bien plus basses (5 à 10 m/s) mais sans qu'il soit possible d'éliminer les vibrations. Par contre, pour les mélanges plus dilués, un mouvement uniforme de la flamme sur une portion importante du tube est obtenu en disposant à l'extrémité d'inflammation un diaphragme dont le diamètre d'ouverture est égal au 4/10 du daimètre du tube, et à l'autre extrêmité un tampon de laine de verre peu tassée.

L'emploi de tubes plus courts (L = 30 à 50 cm; Ø = 25 mm) ou de tubes plus étroits (L = 30 cm; Ø = 4 mm) ne modifie pas sensiblement l'allure de la propagation dans HN_3 pur ou peu dilué. L'emploi d'un autre mode d'inflammation que l'étincelle, tel que filament chaud sur une grande surface, permettrait peut-être d'obtenir de meilleurs résultats.

La vitesse fondamentale de déflagration V_f qui représente la valeur moyenne du volume de gaz frais brûlé par unité de surface du front de flamme et par unité de temps est reliée à la vitesse linéaire V de la flamme par rapport au gaz frais, et au rapport entre l'aire A du front de flamme et l'aire A_o de sa base, par la relation :

$$V_f = V \frac{A_o}{A}$$

Pour cette évaluation nous avons opéré dans tous les cas à la pression la plus haute pour laquelle la flamme reste symétrique par rapport à l'axe du tube. Dans ces conditions la surface du front de flamme peut être mesurée avec précision par décomposition en 2 ou 3 surfaces élémentaires de révolution.

Les quelques résultats du tableau XII répondent à ces conditions. HN_3 utilisé dans ces essais a été préparé par action sur N_3Na d'une solution de H_3PO_4 contenant 15% d'eau. D'autre part on observe une légère absorption de HN_3 sur certaines parties de l'appareil. La teneur en HN_3 pourrait être légèrement plus faible que celle indiquée dans le tableau XII.

Tableau XII –

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	P (mm Hg)	V (cm/s)	A_o/A	V_f (cm/s)
0,333	110	430	0,460	198
0,284	171	275,5	0,513	141
0,25	223	198,5	0,525	104

Propagation au voisinage des conditions critiques d'extinction.

Dans ces conditions la flamme est nettement ralentie par rapport à la flamme adiabatique. La théorie de LEWIS et Von ELBE[27], assez bien vérifiée expérimentalement pour des mélanges d'hydrocarbures et d'air[34], prévoit que la vitesse linéaire du front de flamme en régime linéaire tend alors vers la vitesse fondamentale adiabatique à la même pression.

L'appareil que nous utilisons est essentiellement le même que précédemment, avec un tube étroit (Ø = 2,2 mm; L = 50 cm) soudé à l'extrémité du tube large (Ø = 25,2 mm; L = 50 cm) où s'effectue l'inflammation. La flamme atteint rapidement un régime uniforme puis pénètre dans le tube étroit avec modification de vitesse.

Pour le mélange 28,4 % HN_3 + 71,6 % N_2 on a en propagation descendante dans le tube étroit:

pression critique de coincement voisine de 285 mm Hg;

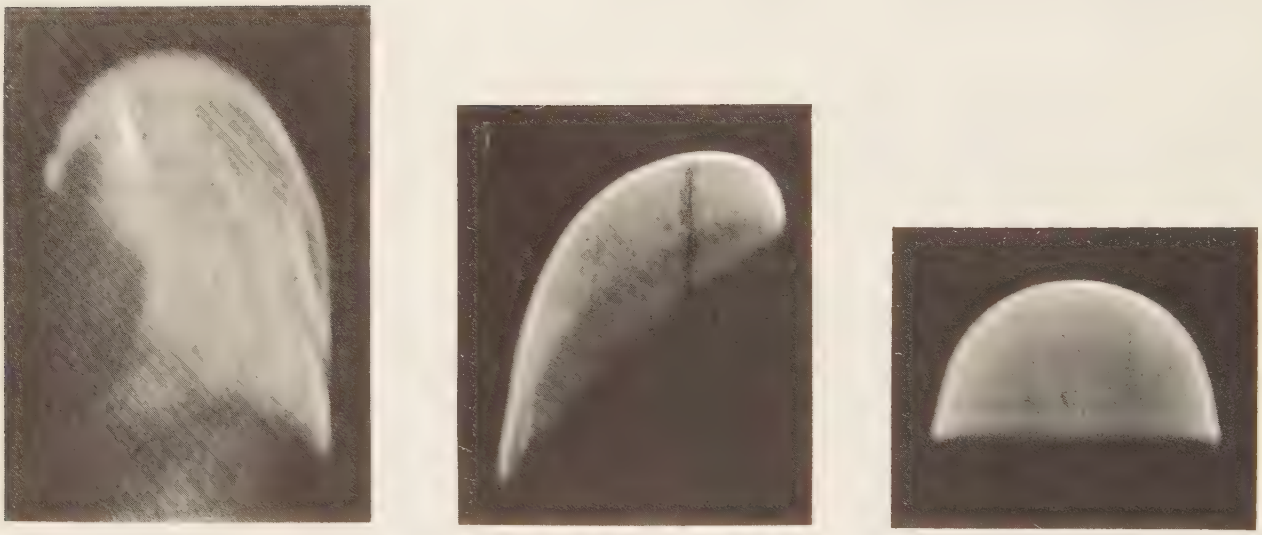
V = 197 cm/s à P = 296 mm Hg et V = 165 cm/s à P = 291 mm Hg

(A comparer avec V A_o/A = 141 cm/s obtenue précédemment loin des conditions critiques).

Des essais en propagation horizontale ont été faits dans un appareil semblable avec une réserve de 10 litres et des tubes plus courts: tube large d'inflammation (Ø = 20 mm; L = 27 cm), tube fin (Ø = 3,4 mm; L = 13 cm). On trouve ainsi les résultats suivants, conformes aux prévisions théoriques :

V = 207 cm/s à P = 137 mm Hg pour 33,3% HN_3 + 66,7% N_2

V = 145 cm/s à P = 152 mm Hg pour 28,4% HN_3 + 71,6% N_2



P = 230 mm Hg P = 140 mm Hg P = 110 mm Hg

FIG. 8 – Propagation de la déflagration dans un tube (Ø = 2,5 cm; L = 120 cm) ouvert à l'extrémité d'inflammation : évolution du front de flamme du mélange 33,3 % HN_3 + 66,7 % N_2 en fonction de la pression.

III - FLAMMES STATIONNAIRES SUR DES BRULEURS CYLINDRIQUES

Appareillage

L'acide azothydrique ayant à la température ambiante (20-25°C) une tension de vapeur inférieure à la pression ambiante, il est nécessaire d'opérer dans un appareillage à pression réduite La figure 9 en donne le schéma. Pour se protéger contre d'éventuelles explosions, l'ensemble est placé dans une boîte à parois résistantes; des fenêtres en plexiglas épais sont aménagées pour permettre l'observation des manomètres.

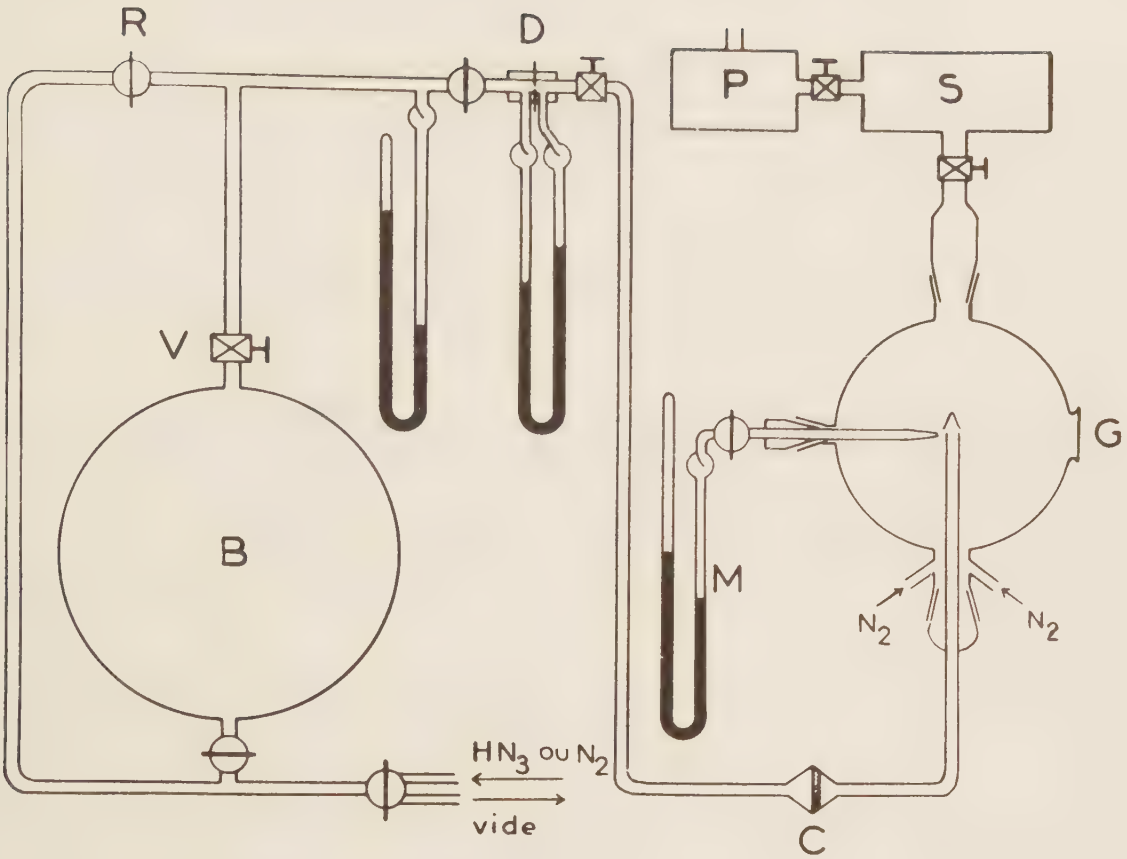


FIG. 9 - Schéma du brûleur sous pression réduite,
B : réserve de gaz combustible. V : robinet réglable à pointeau.
R : robinet d'arrêt. D : débitmètre à diaphragme.
C : coupe flamme en verre fritté. M : manomètre à mercure.
G : glace d'observation. S : volant de pression.
P : pompe rotative.

Le brûleur proprement dit est un tube cylindrique dont la longueur est supérieure au minimum L_m nécessaire pour l'établissement d'un écoulement laminaire, soit $L_m = 0,03 \, Ø \, Re$ où Re est le nombre de Reynolds et Ø le diamètre du tube[35].

L'inflammation se fait à l'aide d'une série d'étincelles électriques jaillissant entre deux électrodes de tungstène diamétralement opposées qui aboutissent au voisinage du brûleur.

Ce dernier est enfermé dans une enceinte de 6 litres à la base de laquelle trois arrivées d'azote assurent son refroidissement et la dilution des gaz aspirés par la pompe à grand débit (450 l/m). La pression dans l'enceinte est réglable en agissant sur l'admission du gaz de refroidissement et sur le pompage.

Les retours de flamme et les ondes de détonation qui en résultent dans la plupart des cas ne peuvent se propager jusqu'au réservoir de HN_3 car elles sont arrêtées par un filtre à gaz en verre fritté (pores 90 à 140 µ; 0,5 cm d'épaisseur).

Le brûleur est alimenté en combustible à partir d'une certaine quantité de gaz introduite avant l'essai dans le réservoir de stockage. HN_3 est produit par réaction de H_3PO_4 et N_3Na anhydres. Il est conservé à l'état gazeux uniquement pour éviter les risques de détonation du liquide. Dans la littérature il est en effet indiqué que celle-ci est très violente et que son initiation est facile[1]. Pour l'étude des mélanges HN_3 - N_2, une certaine quantité est préparée d'avance dans le réservoir, par la méthode des pressions partielles, et après homogénéisation est débitée vers le brûleur.

Pour pouvoir alimenter régulièrement la flamme à partir du réservoir à volume constant, le robinet réglable V doit être manoeuvré progressivement de façon à maintenir les indications du débitmètre et du manomètre constantes.

D'autres dispositifs dans lesquels la réserve de HN_3 est reliée soit directement, soit par l'intermédiaire d'une menbrane déformable en caoutchouc à un volant de pression d'azote ont été essayés. Ils n'ont pas été retenus à cause de l'incertitude sur l'interdiffusion HN_3- N_2 et de l'absorption de HN_3 sur la membrane.

Le débit de combustible circulant vers le brûleur est déterminé à partir des indications du débitmètre à diaphragme D préalablement étalonné, et de celles des différents manomètres. Ils sont photographiés simultanément avec la flamme pour empêcher les erreurs en cas de régime légèrement variable, ainsi que pour réduire le temps nécessaire à une mesure, économiser du gaz combustible, et éviter l'échauffement du brûleur.

Les flammes de HN_3 sont jaunes et très actiniques. Elles ont été en général photographiées sous un grossissement 1/1 et les clichés obtenus ont été agrandis de 10 à 20 fois pour être étudiés. Leur aspect est, comme pour les flammes d'autres combustibles, variable suivant les conditions : ménisque, cône plus ou moins déformé, flammes inclinées. Les flammes de HN_3 pur ont été étudiées entre 6 et 50 mm Hg de pression. Des essais à plus haute pression n'ont pas été tentés car l'appareillage est en verre et pourrait ne pas résister à d'éventuelles détonations. Dans les paragraphes suivants nous citons un certain nombre de caractéristiques des flammes de HN_3 pur ou dilué.

FIG. 10 – Flamme stationnaire de HN_3 sur un brûleur de 0,40 cm de diamètre.
P = 34 mm Hg ; $T_o \simeq 296°K$

Diamètre de coincement.

Le diamètre d'un brûleur est égal à celui de coincement d_c pour la plus forte pression à laquelle la flamme ne pénètre plus dans le brûleur mais s'éteint à son bord lors qu'on réduit suffisamment le débit. Les résultats obtenus figurent dans le tableau XIII.

Tableau XIII – Coincement des flammes HN_3/N_2 - Température initiale : 296°K - P: pression pour laquelle d_c est diamètre de coincement.

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	d_c (cm)	P (mm Hg)	$\frac{\partial \log d_c}{\partial \log P}$
1,00	0,50	12	- 0,95
	0,35	18	
	0,17	41	
0,70	0,50	20	- 0,96
	0,22	47	
0,50	0,78	18	- 0,93
	0,35	40	
	0,22	70	
0,30	1,47	20	- 0,85
	0,67	50	
	0,50	73	
	0,21	195	
0,20	1,47	82	- 0,87
	1,00	126	
	0,78	170	
	0,53	265	

Domaine de stabilité. Gradient critique de vitesse au retour de flamme.

Si on réduit le débit volumique de gaz alimentant une flamme stable sa hauteur diminue progressivement et elle finit soit par rentrer dans le brûleur soit par s'éteindre à son bord, suivant que le diamètre du tube est supérieur ou inférieur à celui de coincement dans les conditions de pression et de température de l'expérience. En augmentant le débit volumique la flamme s'allonge avant de s'élever et d'être soufflée.

La variation du débit volumique peut se faire soit en agissant sur le débit massique qui alimente la flamme à pression constante (action sur le robinet V), soit en faisant varier la pression dans l'enceinte du brûleur à débit massique constant (action sur le débit de pompage et l'admission de gaz refroidissant).

Au voisinage du retour, la flamme a la forme d'un ménisque ou bien se déforme et pénètre partiellement dans le brûleur. Dans le premier cas les conditions de retour sont nettes. Dans le second cas nous avons mesuré le débit critique de début de pénétration partielle.

A partir du débit critique v correspondant au retour ou au soufflage, et en supposant que l'écoulement obéit à la loi de Poiseuille, on peut déduire le gradient de vitesse g au voisinage de la paroi :

$$g = \frac{32\ v}{\pi\ \emptyset^3}$$

Les gradients critiques de retour de flamme g_F peuvent être considérés comme indépendants du brûleur et de la nature de l'atmosphère ambiante[28,36], sauf au voisinage des conditions de coincement ou pour des écoulements turbulents. Ce sont donc des grandeurs caractéristiques des mélanges combustibles.

Les résultats obtenus avec HN_3/N_2 sont consignés dans le tableau XIV et les figures 11 et 12. Dans tous les cas le nombre de Reynolds des gaz frais à la sortie du brûleur est inférieur à 2300 et on peut donc considérer que le régime est laminaire. D'autre part les données du tableau XIV ont été déterminées sur des brûleurs de diamètre $\emptyset > 2\ d_c$. Comme il est montré plus loin (à propos de la détermination de la vitesse fondamentale de déflagration), l'effet refroidissant du brûleur est faible dans ces conditions. Les pentes des droites de la figure 12 sont très voisines de 1.

Tableau XIV – Retour des flammes HN_3/N_2: gradient critique de vitesse g_F au voisinage de la paroi. Pression constante P = 50 mm Hg; température des gaz frais $T_o \simeq 296°K$.

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	1,00	0,84	0,70	0,50	0,30
$10^{-3}\ g_F\ (s^{-1})$	35,5	25,9	14,9	6,40	1,55

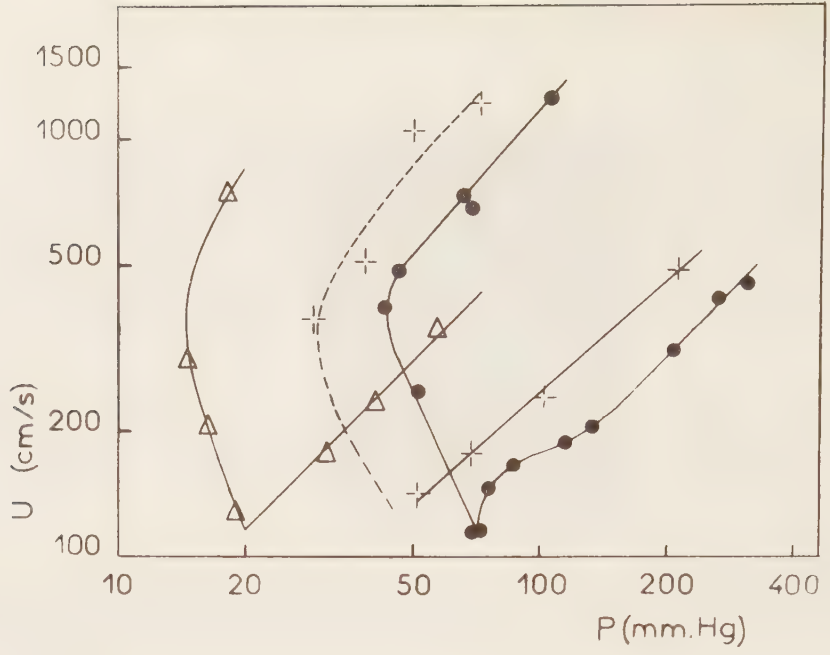


FIG. II – Domaines de stabilité des flammes du mélange 30 % HN_3 + 70 % N_2 sur 3 brûleurs; diamètres : Ø 1,47 cm (triangles), 0,65 cm (croix) et 0,50 cm (cercles)
U : vitesse moyenne des gaz frais à $T_o \simeq 296°K$

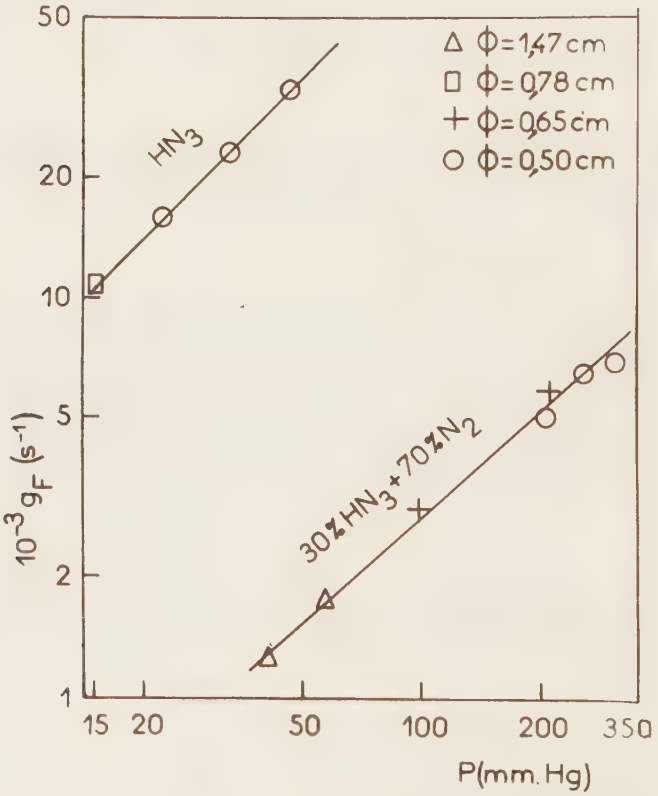


FIG. I2 – Variation du gradient critique de vitesse de retour de flamme g_F en fonction de la pression P.
(Echelle logarithmique). Température des gaz frais $T_o \simeq 296°K$.

Zone lumineuse

La zone lumineuse d'une flamme est difficile à délimiter car elle se dégrade progressivement de part et d'autre. On peut toutefois déterminer une grandeur(e) caractéristique de son épaisseur, utile surtout pour les études comparatives, en mesurant la séparation entre les deux surfaces de contraste maximum, c'est-à-dire entre celles de maximum de gradient d'intensité [37].

WEINBERG[38] a montré aussi que les rayons issus de la zone lumineuse subissent des réfractions dans les autres couches de la flamme, et lui donnent une apparence plus épaisse. Ces déviations restent cependant relativement faibles dans le cas des flammes quasiconiques sous pression réduite.

De plus, l'épaisseur e varie avec le degré de refroidissement de la flamme et son rayon de courbure. Les valeurs qui sont données dans le tableau XV ont été mesurées à mi-hauteur du cône afin d'éviter autant que possible les zones du sommet et de la base où ces perturbations sont les plus fortes.

Compte tenu de toutes les remarques précédentes, ces résultats doivent être considérés comme des ordres de grandeur bien plus que des valeurs précises.

Tableau XV – Séparation (e) entre les deux surfaces de contraste maximum dans la zone lumineuse des flammes HN_3/N_2 à 50 mm Hg.
Température des gaz frais $T_o \simeq 296°K$.

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	1,00	0,70	0,50	0,30
e (cm)	0,02	0,03	0,04	0,05

Vitesse fondamentale de déflagration V_f.

Pour déterminer cette grandeur nous avons utilisé la méthode de l'aire totale[39] soit :

$$V_f = \frac{v}{A}$$

où v représente le débit total de gaz frais alimentant le brûleur, et A l'aire totale interne de la zone lumineuse. v et A sont deux données très accessibles dans des conditions très diverses de pression et de température, ce qui explique que cette méthode a été la plus utilisée, spécialement sous pression réduite. Mais pour que les résultats soient entachés de peu d'erreur, il faut que les perturbations qui résultent de la courbure du front de flamme, du refroidissement par le bord du brûleur, de la fuite de gaz à travers l'espace mort, et de la différence entre l'aire du front idéal de combustion (début de l'élévation de température) et celle de la surface interne lumineuse soient faibles ou largement autocompensées. Il est à remarquer que ces perturbations croissent lorsque le refroidissement croît.

L'effet refroidissant du brûleur sur la flamme a été étudié par plusieurs auteurs [40,41,42] qui ont montré qu'il est relié au nombre de Peclet. Si ce nombre est suffisamment

élevé (sensiblement égal ou supérieur à 200 pour les flammes hydrocarbure-air étudiées par CULLEN), cet effet refroidissant est négligeable. WOLFHARD[43] ramène cette condition à maintenir le nombre de Reynolds élevé (> 1000). Nous avons cherché à mettre ces exigences sous une autre forme qui permette de choisir à priori un brûleur qui convienne.

La relation que donne CULLEN[40] est, avec nos notations :

$$[1] \quad \frac{V}{V_f} = 1 - \exp\left(-\frac{\rho_o \cdot C_p \cdot V \cdot \beta \cdot \phi}{\lambda}\right)$$

V vitesse normale de déflagration de la flamme refroidie sur le brûleur ϕ .

V_f vitesse normale adiabatique ou vitesse fondamentale de déflagration adaibatique.

ρ_o masse spécifique des gaz frais.

β constante.

C_p chaleur spécifique à pression constante.

λ conductibilité thermique.

Pour un mélange combustible à une pression donnée, V_f, C_p, ρ_o, β et λ sont constants. En posant

$$\alpha = \frac{\rho_o \; C_p \; V_f \; \beta}{\lambda}$$

la relation [1] devient

$$[1'] \quad \frac{V}{V_f} = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha \; V \; \phi}{V_f}\right)$$

D'autre part, de nombreux résultats expérimentaux [40] et l'étude théorique de WOHL[44] montrent que $\frac{V}{V_f} \simeq 0,6$ dans le cas des flammes très refroidies, c'est-à-dire au voisinage du coincement. En portant cette valeur dans [1'], avec $\phi = d_c$, on tire: $\alpha \simeq \frac{1,53}{d_c}$

D'où :

$$\frac{V}{V_f} \simeq 1 - \exp\left(-\frac{1,53 \; V \; \phi}{V_f \; d_c}\right)$$

Cette relation fournit : $\frac{V}{V_f} \simeq 0,90$ si $\phi = 1,7 \; d_c$

$\frac{V}{V_f} \simeq 0,99$ si $\phi = 3 \; d_c$

On peut vérifier sur de nombreux cas que la plupart des flammes comprises entre le retour et le soufflage sur un brûleur $\emptyset = 3\ d_c$ correspondent à $Re > 1000$. Il y a donc compatibilité avec la condition formulée par WOLFHARD.

De leur côté, CULSHAW et GARSIDE[45] ont étudié l'influence du diamètre $\emptyset$ du brûleur en traçant pour chaque pression et chaque mélange utilisé des courbes $v = f(A)$ pour pour différents $\emptyset$. Ils obtiennent des segments de droites limités par le retour et le soufflage des flammes. Ces segments deviennent collinéaires pour des brûleurs suffisamment larges, et leurs prolongements passent par l'origine. La méthode de l'aire totale appliquée à un point quelconque de ces segments collinéaires donne un résultat indépendant du brûleur et du débit v de combustible, qui serait donc correct.

Cette même méthode appliquée à des flammes de HN_3 montre que les segments sont quasi-collinéaires et que le résultat ne varie que très peu avec des brûleurs $\emptyset > 2\ d_c$. Cette conclusion est en accord avec celle basée sur le nombre de Peclet.

Les valeurs v/A citées dans le tableau XVI ont été obtenues à partir de flammes stabilisées sur des brûleurs dont le diamètre est voisin ou supérieur à $2\ d_c$. Elles semblent donc constituer des déterminations assez valables de V_f. Les flammes observées avec le mélange 30% HN_3 + 70% N_2 sur des brûleurs larges étant dissymétriques, la valeur entre parenthèses n'est qu'approchée.

Tableau XVI – Vitesse fondamentale de déflagration de HN_3 pur ou dilué à 50 mm Hg. Température des gaz frais $T_o \simeq 296°K$.

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	1,00	0,85	0,70	0,50	0,30
$V_f = \frac{v}{A}$ (cm/s)	970	840	740	500	(220)

Pour HN_3 pur, la pression a peu d'effet sur V_f entre 20 et 50 mm Hg; il semble en être de même pour les mélanges 30% HN_3 + 70% N_2 entre 50 et 300 mm Hg.

Remarque - A priori, on peut penser obtenir des résultats plus précis en utilisant, au lieu de la méthode d'aire totale, une méthode d'aire partielle ou d'angle[39] appliquée à une flamme stabilisée sur un brûleur rectangulaire profilé. D'une part ces dernières méthodes permettent d'éviter les zones fortement perturbées du sommet et de la base, et d'autre part l'usage d'un brûleur rectangulaire profilé[46] permet d'obtenir des flammes dont certaines parties sont planes et exemptes d'effets de courbure. De plus le problème du choix de la surface de référence (lumineuse, strioscopique, d'ombre, ...) est évité: les portions planes de ces différentes surfaces isothermes sont parallèles entre elles dans la partie médiane de la flamme, et donc leurs aires ou leurs angles par rapport à l'axe sont égaux; quelle que soit la surface de référence choisie le résultat sera donc le même.

Les méthodes d'aire partielle ou d'angle nécessitent aussi la connaissance du débit de gaz traversant effectivement la surface partielle envisagée, ou la vitesse du filet gazeux aboutissant au point où l'on mesure l'inclinaison de la flamme. On peut penser les

calculer, mais la pression de flamme et la fuite de gaz à travers l'espace mort causent une redistribution des filets gazeux et peuvent introduire de gros écarts par rapport aux valeurs calculées en supposant un écoulement théorique simple non perturbé. Cet effet est d'autant plus marqué que la pression est plus basse[46]. Il faut donc procéder à une mesure directe des vitesses des filets gazeux approchant le front de flamme. Cette détermination expérimentale par stroboscopie de particules fines traceuses ajoutées aux gaz frais[47] pose cependant des problèmes: les particules vont-elles suivre fidèlement le gaz dans le cas des flammes rapides sous pression réduite? Vont-elles suivre la brusque accélération dans la partie convergente du brûleur? D'autre part ne vont-elles pas perturber la flamme? En attendant d'apporter une réponse à ces objections, ou de mettre au point un autre procédé de mesure des vitesses des filets gazeux, on ne peut être sûr de tirer une valeur exacte de la vitesse fondamentale adiabatique de déflagration même par cette méthode relativement laborieuse.

IV - PROPAGATION DANS UNE BOMBE A VOLUME CONSTANT AVEC INFLAMMATION CENTRALE

La bombe utilisée est un cylindre applati de 20 cm de diamètre et de 18 cm de hauteur, terminé par 2 calottes sphériques de 1 cm de haut. Elle est munie de 2 électrodes en fil de tungstène (diamètre 1 mm) perpendiculaires à l'axe et diamétralement opposées. L'espace entre leurs extrémités est de 1 mm environ. Elles sont reliées à une bobine d'induction et permettent l'inflammation au centre de la bombe. Une fente de 0,5 mm de largeur est délimitée sur la paroi du cylindre parallèlement à une génératrice.

On enregistre le mouvement du front de flamme dans le plan délimité par la fente et le centre, à l'aide d'une caméra à tambour tournant. L'axe optique de l'objectif passe par le centre de la bombe. Devant cet objectif à grande clarté (f/1,6) est placée une deuxième fente étroite (1/2 cm) parallèle à la précédente. La vitesse de rotation du tambour est mesurée à l'aide d'un tachymètre, ou bien déduite de l'espacement des tops inscrits sur le film. Les tops espacés de 1/100s sont dus à un spot lumineux renvoyé sur le film par un miroir porté par un électro-aimant à palettes alimenté par le secteur 50 hz.

La figure 13 montre des enregistrements obtenus. On remarque généralement une phase initiale de vitesse croissante sur 1 à 2 cm, suivie d'une région de vitesse sensiblement constante. Lorsque la flamme est proche de la paroi, on observe sur certains clichés une réillumination centrale. Ces phénomènes ont déjà été constatés sur les flammes d'autres mélanges combustibles.

Les vitesses spatiales V_s citées dans les tableaux XVII et XVIII ont été mesurées juste après la phase d'accélération, c'est-à-dire en moyenne à 3 ou 4 cm du centre de la bombe. Le plan d'enregistrement est horizontal. Cependant, afin de vérifier que la convection naturelle ne cause pas de déformation notable de la sphère des gaz brûlés, même aux vitesses les moins élevées, la bombe a été retournée de 90 degrés et l'enregistrement a été effectué dans quelques cas dans le plan vertical. Les 2 branches de la trace de la flamme restent symétriques par rapport à l'étincelle centrale et on retrouve les mêmes valeurs de V_s qu'en propagation horizontale.

Les vitesses spatiales, bien qu'élevées pour les mélanges riches en HN_3, restent assez éloignées de celles des ondes détonation et semblent donc correspondre à la propagation d'une déflagration.

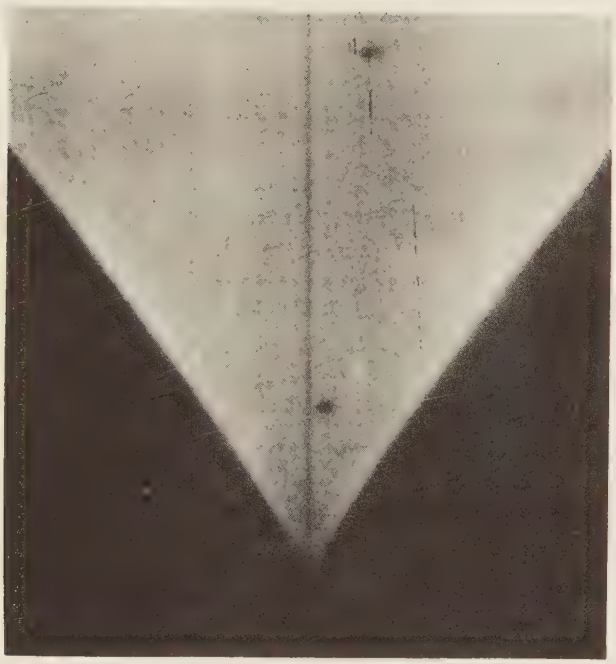


FIG. 13 – Enregistrement au tambour tournant de la propagation de la flamme à partir du centre dans une bombe à volume constant. Le combustible est HN_3 à P_o = 13 mm Hg et T_o = 295° K.

Vitesses fondamentales de déflagration déduites de ces vitesses spatiales.

Les notations utilisées dans ce paragraphe sont :

V_s vitesse spatiale du front de flamme dans la bombe.

V_f vitesse fondamentale de déflagration,

r_o rayon de la bombe supposée sphérique.

r_b rayon de la flamme.

P_o, P, P_b désignent respectivement la pression initiale, celle en avant du front de flamme, et celle dans les gaz brûlés.

T_o, T, T_b températures correspondantes.

$\bar{M}_o$, $\bar{M}$, $\bar{M}_b$ masses moléculaires moyennes correspondantes.

$$\xi_o = \frac{\bar{M}_o T_b}{\bar{M}_b T_o}$$

$$\xi = \frac{\bar{M} T_b}{\bar{M}_b T}$$

γ rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants des gaz frais en avant du front de flamme.

c_o vitesse du son dans les gaz frais à l'état initial.

$\varphi = \frac{V_s - V_f}{c_o}$ "pseudo-nombre de Mach"

r_1 distance du centre à laquelle le front de flamme, supposé se propager à la vitesse constante V_s, rencontre l'onde acoustique émise à l'inflammation et réfléchie sur la paroi.

K rapport entre la valeur de $(\frac{P}{P_o} - 1)$ obtenue par la résolution numérique des équations différentielles exprimant le mouvement d'un fluide en avant d'une sphère qui se dilate et la valeur de $(\frac{P}{P_o} - 1)$ obtenue par des considérations purement acoustiques. Cette dernière a l'avantage d'être facilement calculable. K a été calculé[48] pour un gaz diatomique où $\gamma = 1,40$. D'après ESCHENBACH et AGNEW, ces valeurs de K restent utilisables pour les autres valeurs de γ couramment rencontrées. Nous avons repris le calcul dans le cas le plus défavorable envisagé ici, c'est-à-dire celui de HN_3 pur ($\gamma = 1,25$), et obtenu $K = 0,92$ au lieu de $K = 0,84$ pour $\gamma = 1,40$.
L'utilisation de l'une ou de l'autre de ces valeurs donne un écart inférieur à 1 % sur la valeur finale de V_f.

V_f peut être calculé à partir de V_s et de calculs thermodynamiques sur l'état des gaz frais et des gaz brûlés[39]. La plupart des relations proposées à cet effet supposent, entre autres hypothèses, que la pression est à chaque instant uniforme dans toute la bombe. ESCHENBACH et AGNEW [48] considèrent que cette hypothèse n'est plus utilisable dans le cas des flammes rapides pour lesquelles V_s est une fraction importante de la vitesse du son dans les gaz frais ($V_s/c_o > 0,1$ par exemple). Ils envisagent donc dans leur analyse deux cas :

cas (a) : V_s/c_o est faible ($< 0,1$). La variation de pression due à l'accélération à travers le front de flamme est négligeable, et la pression peut être supposée uniforme dans toute la bombe . Si V_s est mesurée alors que $(r_b / r_o)^3 \ll 1$, on a les relations suivantes:

$$\frac{P}{P_o} = 1 + \left(\frac{r_b}{r_o}\right)^3 \left(1 - \frac{1}{\xi}\right) \qquad \frac{T}{T_o} = \left(\frac{P}{P_o}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$V_{f\,(P,T)} = \frac{P}{P_o} \quad \frac{V_s}{\xi}$$

Tout au début de la propagation $\frac{P}{P_o}$ est très voisin de 1 et ξ voisin de ξ_o et donc :

$$V_{f P_o T_o} \simeq \frac{V_s}{\xi_o}$$

cas (b) : V_s/c_o n'est pas négligeable ($> 0,1$). La pression n'est pas uniforme dans la bombe Si V_s est mesurée avant la rencontre du front de flamme et de l'onde acoustique émise à l'inflammation et réfléchie sur la paroi, les relations suivantes sont applicables :

$$\frac{P}{P_o} = 1 + \frac{2\ K\ \gamma\ \beta^2}{1 + \beta}$$

$$\frac{T}{T_o} = \left(\frac{P}{P_o}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$$

$$V_{f\,(P,T_o)} = \frac{V_s}{\xi_o} \cdot \frac{T_o}{T} \quad \left(1 + \gamma\ \varphi^2\ \frac{T_o}{T}\right)$$

Les hypothèses admises dans cette analyse sont :

- les différentes espèces chimiques obéissent aux lois des gaz parfaits;
- les gaz brûlés sont en équilibre thermochimique ;
- le processus est adiabatique durant la période d'intérêt;
- l'épaisseur de la flamme est négligeable vis à vis de son rayon;
- le front de flamme est sphérique;
- les gaz brûlés sont au repos à l'intérieur du front de flamme;
- la vitesse fondamentale de déflagration varie suivant T^2, T étant la température des gaz frais.

Les deux cas envisagés correspondent en fait à 2 solutions extrêmes : l'une exagère l'uniformité de la pression dans la bombe, et l'autre tient compte des valeurs maximales que pourraient avoir P/P_o et P_b/P.

Nous avons appliqué les deux séries de relations aux flammes HN_3/N_2. Les valeurs de c_o et γ ont été citées au chapitre I. Celles de K sont celles fournies par ESCHENBACH et AGNEW, compte tenu de la remarque faite au début de ce paragraphe. ξ est évalué en calculant la composition et la température des gaz brûlés comme indiqué au début de ce chapitre. Les résultats sont consignés dans les tableaux XVII et XVIII.

Tableau XVII – Détermination des vitesses fondamentales de déflagration des mélanges HN_3/N_2 par la méthode de la bombe à volume consta en utilisant les relations du cas (b). Température initiale des gaz frais : $T_o \simeq 294°K$.

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	P_o (mm Hg)	V_s (10^2 cm/s)	r_1 (cm)	φ	P/P_o	T_o/T	P_b/P	T_b (°K)	ξ_o	V_s/ξ_o	$V_f(P,T_o)$ (10^2 cm/s)	P (mm Hg)
1,00	5,6	178	8,4	(0,638)	(1,52)	(0,919)	(1,47)	2848	21,9	8,11	(10,9)	(8.5)
				0,628	1,56	0,914	1,45				10,75	8,7
"	11,8	202		(0,724)	(1,64)	(0,906)	(1,59)	2958	22,8	8,84	(12,8)	(19,4)
				0,710	1,68	0,902	1,57				12,5	19,8
"	25,0	214		(0,770)	(1,70)	(0,899)	(1,67)	3063	23,4	9,14	(13,7)	(42,5)
				0,753	1,74	0,895	1,63				13,3	44,3
0,788	25,2	137	6,6	0,465	1,30	0,941	1,26	2897	19,2	7,14	8,5	32,8
0,667	14,5	96,6		0,315	1,15	0,969	1,13	2749	17,2	5,62	6,13	16,7
"	21,6	105		0,341	1,17	0,964	1,14	2800	17,2(5)	6,07	6,73	25,3
"	32,2	108	5,4	0,350	1,18	0,963	1,15	2837	17,3	6,20	6,87	38,0
"	44,8	110,5		0,360	1,19	0,961	1,16	2869	17,5	6,32	7,01	53,3
"	65,0	113		0,370	1,20	0,959	1,17	2918	17,7	6,40	7,18	78,0
0,50	33,2	63,8	3,5	0,196	1,06	0,985	1,05	2663	14,2	4,48	4,63	34,1
"	67,0	65,9		0,203	1,07	0,984	1,05	2729	14,5	4,54	4,71	71,7

Tableau XVIII – Détermination des vitesses fondamentales de déflagration des mélanges HN_3/N_2 à partir des vitesses de propagation da une bombe à volume constant et des relations du cas (a) ci-dessus.

$$T_o \simeq 294°K; \quad \frac{r_b}{r_o} = 0,4 ; \quad V_{f(P\,T_o)} = V_{f(P\,T)} \left(\frac{T_o}{T}\right)^2$$

$\frac{HN_3}{HN_3 + N_2}$	P_o (mm Hg)	V_s (10^2 cm/s)	P/P_o	T/T_o	ξ	$V_{f(P,T)}$ (cm/s)	$V_{f(P,T_o)}$ (cm/s)	P (mm Hg)
1,00	5,6	178	1,08	1,015	21,31	902	876	6,0
"	11,8	202	"	"	21,85	998	969	12,7
"	25,0	214	"	"	22,40	1032	1001	27,0
0,788	25,2	137	1,08	1,017	18,95	781	755	27,2
0,667	14,5	96,6	1,08	1,018	16,56	630	608	15,7
"	21,6	105	"	"	16,75	677	653	23,4
"	32,2	108	"	"	16,95	688	664	34,8
"	44,8	110,5	"	"	17,12	697	673	48,5
"	65,0	113	"	"	17,31	705	680	70,3
0,50	32,2	63,8	1,08	1,02	14,10	489	469	35,9
"	67,0	65,9	"	"	14,57	489	469	72,4
0,333	62,1	24,0	1,08	1,023	10,86	239	228	67,1
0,25	48,6	10,1	1,08	1,025	8,74	125	119	52,5
"	102	10,4		"	8,77	128	122	110,2
"	289	10,7	"	"	8,80	131	125	312,3

Influence de quelques diluants –

Trois mélanges de compositions respectives

25% HN_3 + 75% N_2, 25% HN_3 + 75% He, 25% HN_3 + 75 % A ,

ont été préparés de manière identique (même concentration de l'acide phosphorique utilisé pour préparer HN_3, même pression partielle de HN_3 dans le mélange). Les enregistrements de leur déflagration dans une bombe sphérique de 10 litres à volume constant conduit aux résultats suivants :

$$\frac{V_s\ (HN_3/A)}{V_s\ (HN_3/N_2)} = 2,14 \qquad \frac{V_s\ (HN_3/He)}{V_s\ (HN_3/A)} = 1,85$$

En appliquant les relations du cas (a) on tire :

$$\frac{V_f\ (HN_3/A)}{V_f\ (HN_3/N_2)} = 1,97 \qquad \frac{V_f\ (HN_3/He)}{V_f\ (HN_3/A)} = 1,85$$

Influence de la pression sur la vitesse fondamentale de déflagration V_f.

Le domaine de pression étudié est d'autant plus limité que le mélange est riche en HN_3, afin d'éviter la turbulence de l'écoulement durant la phase d'intérêt ainsi que la formation d'ondes explosives qui risqueraient de détruire le récipient en verre. Le nombre de Reynolds qu'on peut calculer reste inférieur à la valeur critique 10.000 donnée par TROCHIN et SCHTCHELKIN[49] pour la transition au régime turbulent.

La variation de V_f avec la pression est assez faible dans le domaine expérimenté. $\frac{\partial \log V_f}{\partial \log P}$ est légèrement positif. Sa valeur précise dépend du groupe de relations utilisées (cas a ou b), mais reste inférieure à 0,1 sauf au voisinage de la limite d'inflammabilité.

Comparaison avec V_f obtenues par la méthode du brûleur.

Sur la figure 14 sont portées les valeurs de V_f ramenées à 50 mm Hg et 294°K qu'on peut déduire des deux tableaux précédents, ainsi que celles fournies par le brûleur. A part la valeur de 1340 cm/s calculée pour HN_3 en utilisant les relations du cas b , les autres valeurs restent dans des limites acceptables, étant données les approximations inhérentes à chaque méthode et la limite de précision des mesures.

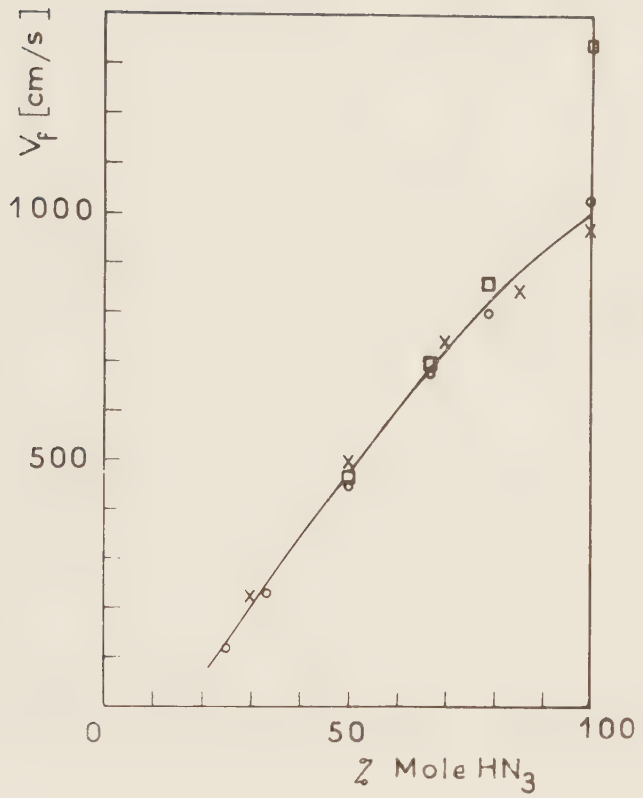


FIG. 14 – Vitesses fondamentales de déflagration des mélanges HN_3/N_2 à P_o = 50 mm Hg et $T_o \simeq 296°K$.

o : V_f déterminé par la méthode de la bombe à volume constant en supposant que la pression est uniforme dans la bombe.

: V_f déterminé par la méthode de la bombe en supposant que la pression n'est pas uniforme.

x : V_f déterminé par la méthode du brûleur (aire totale).

CHAPITRE IV

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX A L'AIDE DES THEORIES DE LA DEFLAGRATION

Les équations traduisant la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie dans la zone de réaction d'une flamme lient sa vitesse normale de propagation (V_f) aux propriétés de transport des espèces présentes dans le milieu et à la cinétique de la transformation chimique qu'elles subissent (références 29, 50 et 51 par exemple). Cependant, le peu de données relatives aux propriétés de transport et à la cinétique chimique aux hautes températures d'une part, la complexité mathématique du système à résoudre d'autre part, limitent sérieusement son application à des cas concrets; ces difficultés empêchent en général de préciser à priori les caractéristiques des déflagrations.

En adoptant des schémas idéaux simplifiés de la déflagration et en introduisant de nombreuses approximations, divers auteurs (52 à 56) ont contourné partiellement ces difficultés. Ils ont abouti à des relations analytiques qui relient d'une manière approchée, mais plus évidente et plus simple, la vitesse fondamentale de déflagration ou la distance de coincement à quelques propriétés des gaz frais ou brûlés et à la vitesse moyenne de la réaction chimique. Ces théories simplifiées ont contribué, soit par leur suffisance, soit par leur insuffisance à expliquer les faits expérimentaux, à mettre en évidence les facteurs physico-chimiques prépondérants dans chaque cas. Elles permettent d'évaluer aussi la vitesse moyenne de réaction, l'ordre cinétique global et l'énergie d'activation globale, et éventuellement d'écarter certains schémas réactionnels proposés. Les données ainsi obtenues ne sont sans doute qu'approchées et le passage au mécanisme détaillé reste problématique , mais elles n'en constituent pas moins des guides utiles pour le défrichement d'un domaine si complexe.

Les théories simplifiées sont généralement classées en théories radicalaires et en théories thermiques suivant que le comportement des radicaux ou la conduction de la chaleur est considéré comme essentiellement responsable de la propagation de la déflagration dans les gaz frais. Comme les faits expérimentaux ne fournissent pas d'évidence décisive en faveur de l'une ou de l'autre de ces catégories(57) nous appliquerons à HN_3 ces deux types de relations.

I - QUELQUES RELATIONS FOURNIES PAR LES THEORIES THERMIQUES DE LA DEFLAGRATION. APPLICATION A LA FLAMME DE DECOMPOSITION DE HN_3

Les symboles utilisés sont :

V_f : vitesse fondamentale de déflagration (ou normale de propagation);
d_c : distance de coincement;
P : pression;
T : température (°K);
ρ : masse spécifique;

$\tilde{C}_p$: chaleur spécifique molaire;
C_p : chaleur spécifique moyenne à pression constante;
λ : conductibilité thermique;
D : coefficient de diffusion;
x : fraction molaire;
a : nombre de molécules de combustible par unité de volume;
b : nombre de molécules par unité de volume d'un autre réactif participant à la combustion;
n : nombre de moles;
w : vitesse de réaction chimique;
$\bar{w}_f$: vitesse moyenne de réaction entre T_o et T_f : $\bar{w}_f = \dfrac{\int_{T_o}^{T_f} w \cdot \partial T}{T_f - T_o}$
$\bar{w}_c$: vitesse moyenne de réaction entre T_o et T_c;
Z : constante préexponentielle dans l'expression de w :
E : énergie d'activation;
m_1 et m_2 : ordres chimiques partiels par rapport aux réactifs;
m : ordre chimique global;
R : constante des gaz parfaits;
F : fraction de l'énergie retenue par la flamme au voisinage du coincement;
G : facteur sans dimensions dépendant de la géométrie du tube qui coince la flamme; G = 32 pour les tubes cylindriques[64];
N : nombre d'Avogadro;
∂ : signe de différenciation;

Indices :

f : réfère à la flamme à la température maximale d'équilibre.
c : réfère à la flamme au voisinage du coincement.
o : réfère aux gaz frais.

I,1 – Expression de la vitesse fondamentale de déflagration.

La théorie thermique à laquelle il est très souvent fait appel est celle de SEMENOV, ZELDOVICH, et FRANK-KAMENETSKY[52]. Elle conduit à la relation :

$$V_f = \left(\frac{2 \lambda_f \bar{w}_f}{\rho_o C_{pf} a_o} \right)^{1/2} \qquad [I, 1, a]$$

En partant de l'expression:

$$w = Z a^m \exp - \frac{E}{RT}$$

pour la vitesse de décomposition d'un corps de concentration a à la température T, leur analyse permet d'écrire :

$$\bar{w}_f = \frac{Z a_o^m}{(T_f - T_o)} \left(\frac{T_o}{T_f} \right)^m \frac{1}{(T_f - T_o)^m} \left(\frac{R T_f^2}{E} \right)^{m+1} \exp - \frac{E}{R T_f} \qquad [I, 1, b]$$

Si la réaction fait intervenir d'autres molécules en concentration b , c'est-à-dire si:

$$w = Z a^{m_1} b^{m_2} \exp - \frac{E}{RT}$$

$\bar{w}_f$ s'exprimera de manière analogue par :

$$\bar{w}_f = Z a_o^{m_1} b_o^{m_2} f(T),$$

f (T) étant une fonction de la température.

Dans ce qui précède il n'est pas tenu compte de la variation du nombre de molécules lors de la réaction ($\frac{n_o}{n_f} = 1$) ; d'autre part il est supposé que la diffusivité thermique est égale à la diffusivité massique ($\frac{\lambda}{\rho C_p D} = 1$). A défaut de ces simplifications il faut introduire le terme correctif $\left(\frac{n_o}{n_f}\right)^m \left(\frac{\lambda}{\rho C_p D}\right)^m$

Finalement l'expression (I, 1, a) devient, compte tenu de I, 1, b) et du terme correctif :

$$V_f = \left[\frac{2 Z \lambda_f a_o^{m-1}}{\rho_o C_{pf}} \left(\frac{n_o}{n_f}\right)^m \left(\frac{\lambda}{\rho C_p D}\right)^m \left(\frac{T_o}{T_f}\right)^m \frac{1}{(T_f - T_o)^{m+1}} \left(\frac{RT_f}{E}\right)^{m+1} \exp -\frac{E}{RT_f}\right]^{1/2}$$

Si on considère un mélange inflammable de composition fixe à différentes pression P et à la même température initiale T_o, et si on néglige la légère variation de la température de flamme T_f avec la pression, on tire :

$$V_f \propto \left(\frac{a_o^{m-1}}{\rho_o}\right)^{1/2} \quad \text{soit} \quad V_f \propto P^{\frac{m-2}{2}} \qquad (I,1,d)$$

De même lorsqu'il y a réaction entre 2 réactifs :

$$V_f \propto \left(\frac{a_o^{m_1-1} b_o^{m_2}}{\rho_o}\right)^{1/2} \quad \text{soit} \quad V_f \propto P^{\frac{m_1 + m_2 - 2}{2}} = P^{\frac{m-2}{2}}$$

Ce résultat rejoint celui que donnent les théories de BOYS et CORNER [58], et de Von KARMAN et PENNER [59].

Si on tient compte de la légère variation de T_f avec la pression, on obtient la relation [60] :

$$\frac{\partial \log V_f}{\partial \log P} \simeq \frac{m-2}{2} + \frac{1}{2}\left(k + \frac{E}{R T_f}\right) \frac{\partial \log T_f}{\partial \log P} \qquad (I,1,e)$$

dans laquelle $k \simeq 1,5$ tient compte des variations des termes affectés par la variation de T_f

I,2 – Relation de POTTER et BERLAD pour le coincement thermique d'une flamme [61].

Ces auteurs considèrent qu'une flamme est coincée dès que les pertes de chaleur aux parois dépassent une certaine fraction (1-F) de la chaleur dégagée par la réaction. L'évaluation de la perte aux parois fait intervenir la diffusivité thermique des gaz, une dimension caractéristique d_c de l'espacement des parois coinçantes et un facteur G caractérisant la géométrie du tube. L'énergie dégagée par la réaction chimique dépend de la vitesse moyenne de réaction $\bar{w}_c$ au voisinage du coincement. Ainsi cette théorie conduit à une relation entre ces différentes grandeurs qui peut se mettre sous la forme :

$$d_c = \left(\frac{F.G.\lambda_c.N.x}{\tilde{C}_{pc}.\bar{w}_c}\right)^{1/2} \quad \text{ou} \quad d_c = \left(\frac{F.G.\lambda_c.a_o}{\rho_o.C_{pc}.\bar{w}_c}\right)^{1/2} \qquad (I,2,a)$$

$\bar{w}_c$ peut être exprimé [62] sous une forme analogue à $\bar{w}_f$ (relation I,1,b), en remplaçant la température adiabatique T_f par la température T_c au voisinage du coincement ($T_c \simeq 0,7\ T_f$).

Si on considère un mélange inflammable donné à différentes pressions et à la même température initiale T_o, et si on néglige la variation de T_c avec la pression, on tire :

$$d_c \propto \left(\frac{a_o}{\rho_o a_o^m} \right)^{1/2} \quad \text{soit} \quad d_c \propto P^{-\frac{m}{2}} \qquad (I,2,b)$$

Si on tient compte de la légère variation T_c avec la pression, on obtient[60] :

$$\frac{\partial \log d_c}{\partial \log P} \simeq -\frac{m}{2} + \frac{1}{2}\left(k - \frac{E}{R\,T_c}\right) \frac{\partial \log T_c}{\partial \log P} \qquad (I,2,c)$$

avec $k \simeq 1,5$

I,3 – Application à HN_3 : déduction de l'ordre cinétique global (m).

Les relations (I,1,d) et (I,2,b) permettent de tirer des valeurs approchées de m à partir des variations de V_f et d_c mesurées au chapitre précédent. Le tableau XIX donne les résultats obtenus.

Pour tenir compte de la légère variation de T_f ou T_c, c'est-à-dire utiliser les relations (I,1,e) et (I,2,c) il faudrait connaître, outre $\partial \log T / \partial \log P$ (fig. 7), la valeur de l'énergie d'activation E. Cette dernière n'est pas encore déterminée, mais en supposant qu'elle soit voisine de celle de la décomposition à basse température (19,66) E = 18 à 21 × 10^3 cal/mole, on trouve un décrément de 0,1 par rapport aux valeurs m = 2 ou 1,9 du tableau XIX.

Tableau XIX –

	Valeur théorique	Valeur expérimentale	Ordre global m
$\frac{\partial \log V_f}{\partial \log P}$	$\frac{m}{2} - 1$	0	2
$\frac{\partial \log d_c}{\partial \log P}$	$-\frac{m}{2}$	- 0,95 à - 0,87	1,9 à 1,74

Remarquons que cet ordre global est très voisin de celui obtenu au chapitre II en analysant l'influence du diamètre du tube sur la zone réactionnelle de la détonation. Par contre il est différent de l'ordre 1 obtenu pour la décomposition lente de HN_3 dans un récipient en silice ou quartz à 250°C[66].

I,4 – Comparaison des flammes HN_3/He et HN_3/A

Les flammes de mélanges 25% HN_3 + 75% He et 25% HN_3 + 75 % A initialement à la même température ont théoriquement la même température de flamme et la même chaleur spécifique molaire. Si on admet que le mécanisme réactionnel est identique dans les deux cas, la relation (I,1,c) prévoit que :

$$V_f \propto \left[\lambda_f \left(\frac{\lambda_f}{C_p\, D} \right)^m \right]^{1/2}$$

Dans la mesure où $\rho \frac{\lambda_f}{C_p} D$ reste voisin de l'unité, comme le prévoit la théorie cinétique simplifiée des gaz, on doit avoir :

$$V_f \propto \lambda_f^{1/2}$$

On peut calculer à l'aide de la relation de LINDSAYe et BROMLEY [10] et des conductibilités de H_2, N_2, A et He (cf. chapitre I), les caractéristiques suivantes à $T_f = 2432°K$:

flamme	25% HN_3 + 75% He	$\lambda_f = 11.958 \times 10^{-7}$ cal $cm^{-1}s^{-1}$ $(°K)^{-1}$
	25% HN_3 + 75% A	3.150×10^{-7} —

Ainsi on doit avoir :

$$\frac{V_{f\,(He)}}{V_{f\,(A)}} = 1,95$$

Expérimentalement nous avons trouvé (cf. chapitre III):

$$\frac{V_{f\,(He)}}{V_{f\,(A)}} = 1,85$$

I ,5 – Comparaison des flammes HN_3/N_2 et HN_3/A – Energie d'activation

On peut calculer pour les flammes de 25% HN_3 + 75% N_2 et 25% HN_3 + 75% A les caractéristiques suivantes :

	25% HN_3 + 75% A	25% HN_3 + 75% N_2
T_f(°K)	2432	2088
λ_f [$calcm^{-1}s^{-1}(°K)^{-1}$]	3150×10^{-7}	3536×10^{-7}
C_{pf} [cal g^{-1} $(°K)^{-1}$]	0,198	0,337
ρ_o (g cm^{-3})	$1,099 \times 10^{-4}$	$0,863 \times 10^{-4}$

Les conductibilités thermiques ont été calculées à l'aide de la relation de LINDSAY et BROMLEY [10] et de celles des composants (cf. chapitre I).

D'autre part, la méthode de la bombe sphérique à volume constant nous avait permis de tirer $\frac{V_f\ (25\%\ HN_3 + 75\%\ A)}{V_f\ (25\%\ HN_3 + 75\%\ N_2)} = 1,97$

En supposant que le mécanisme réactionnel est identique pour ces 2 flammes et que $\frac{\lambda}{\rho . C_p D}$ est égal dans les 2 cas, la relation (I,1,c) permet de tirer :

$$E = 30 \times 10^3 \text{ cal/mole.}$$

I,6 – Produit $V_f\ d_c$

POTTER et BERLAD [62] ont calculé ce produit en partant des expressions (I, 1, a) et (I, 2, a); ils l'ont exprimé sous la forme :

$$V_f . d_c = \left(\frac{\lambda_f \lambda_c}{\rho_o^2 C_{p,f} C_{p,c}} \; 2 G F \frac{\bar{w}_f}{\bar{w}_c} \right)^{1/2} \qquad \text{(I, 4, a)}$$

avec

$$F \frac{\bar{w}_f}{\bar{w}_c} = \left(\frac{T_c - T_o}{T_f - T_o} \right)^{m+2} \left(\frac{T_f}{T_c} \right)^{m+2} \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right) \right]$$

λ_c et $C_{p,c}$ correspondraient aux gaz frais à 0,7 T_f (62). Quant à λ_f et $C_{p,f}$, ils correspondraient aux gaz brûlés à la température T_f. Cette spécification (gaz frais ou brûlés) n'est pas totalement justifiée, mais elle ne comporte de répercussion importante que dans les cas où les gaz brûlés ont des paramètres d'interaction très différents de ceux des gaz frais. Tel est le cas des mélanges riches en HN_3 qui engendrent des gaz brûlés contenant une proportion non négligeable d'hydrogène moléculaire et atomique, de conductibilités très différentes de celles de HN_3 ou N_2; nous éviterons l'application de la relation (I, 4, a) à ces flammes. Par contre, pour les mélanges HN_3/N_2 pauvres en HN_3, les gaz brûlés et les gaz frais ont, à une température donnée, des conductibilités et des chaleurs spécifiques du même ordre de grandeur; il est avantageux de leur appliquer la relation (I, 4, a)

Application à la déflagration du mélange 25% HN_3 + 75% N_2 à P = 50mm Hg et T_o = 296°K.

$\rho_o = 0,863 \times 10^{-4}$ g/cm^3

$T_f = 2088$°K

$V_f = 130$ cm/s (cf. figure 14)

$d_c = 1,00$ cm (cf. tableau XIII)

$V_f \, d_c = 130$ cm^2.s^{-1}

Gaz frais (25% HN_3 + 75% N_2) à 0,7 T_f = 1462°K :

$\lambda_c = 2206 \times 10^{-7}$ cal cm^{-1} s^{-1} (°K)$^{-1}$

$C_{p,c} = 0,334$ cal g^{-1} (°K)$^{-1}$

Gaz brûlés (10% H_2 + 90% N_2) à 2088°K :

$\lambda_f = 3536 \times 10^{-7}$ cal cm^{-1} s^{-1} (°K)$^{-1}$

$C_{p,f} = 0,337$ cal g^{-1} (°K)$^{-1}$

$E = 30 \times 10^3$ cal mole^{-1}

La température T_c n'est pas connue. Pour que l'équation (I, 4, a) fournisse pour $V_f \, d_c$ la même valeur que celle fournie par l'expérience (130 cm^{2}s^{-1}) il faut prendre $T_c = 0,65 \, T_f$ Ce résultat est assez voisin de ce qu'on admet généralement pour les flammes des mélanges d'hydrocarbures et d'air(61).

II - APPLICATION D'UNE THEORIE RADICALAIRE DE LA DEFLAGRATION

Van TIGGELEN et ses collaborateurs rattachent les caractéristiques des déflagrations essentiellement aux probabilités de ramification et des rupture des chaînes

réactionnelles[55,56]. L'expression de la vitesse fondamentale de déflagration qui en résulte est :

$$V_f = \frac{4\,T_o}{\pi}\left[\frac{2\,R\,(\delta-\beta)}{3\,M\,T}\right]^{1/2} \qquad \text{(II, 1, a)}$$

T_o désignant la température des gaz frais,

T la température moyenne dans la zone réactionnelle,

M la masse moléculaire moyenne des radicaux propagateurs de chaîne,

δ et β les probabilités de ramification et de rupture de chaîne,

R la constante des gaz parfaits.

Sauf au voisinage de la limite d'inflammation, $\delta - \beta \simeq \delta$

Van TIGGELEN et ses collaborateurs ont explicité δ dans le cas de la réaction entre un combustible A et un comburant B, suivant le schéma suivant où X et Y sont des radicaux et Q_1, Q_2, Q_3 des produits finals ou intermédiaires :

$$\left.\begin{aligned} X + A &\longrightarrow Y + Q_1 \quad (p) \\ Y + B &\longrightarrow X + Q_2 \quad (p') \end{aligned}\right\} \text{ chaînon de propagation}$$

$$X + B \longrightarrow 2Y + Q_3 \quad (r) \qquad \text{ramification}$$

La relation (II, 1, a) devient ainsi :

$$V_f = \frac{4\,T_o}{\pi}\left(\frac{2\,R}{3\,M\,T}\right)^{1/2}\left(\frac{P_A^{\nu_1}\,P_B^{\nu_2}}{P^{\nu_1+\nu_2}}\exp-\frac{E}{RT}\right)^{1/2} \qquad \text{(II, 1, b')}$$

où P_A et P_B sont les pressions partielles des réactifs A et B,

P la pression totale

ν_1 et ν_2 des ordres partiels par rapport à A et B,

E une énergie d'activation apparente, fonction des énergies d'activation des étapes r, p et p'.

Le changement du nombre d'étapes formant un chaînon de propagation ou la ramification n'altère pas la forme de la relation (II, 1, b').

Dans le cas d'un seul composé A susceptible par simple décomposition de soutenir une flamme (cas de HN_3), nous pouvons adopter un schéma analogue :

$$X + A \longrightarrow Y + Q_1$$

$$Y + A \longrightarrow X + Q_2$$

$$X + A \longrightarrow 2Y + Q_3$$

et aboutir à la relation :

$$V_f = \frac{4\,T_o}{\pi}\left(\frac{2\,R}{3\,M\,T}\right)^{1/2}\left(\frac{P_A^{\nu}}{P^{\nu}}\exp-\frac{E}{RT}\right)^{1/2} \qquad \text{(II, 1, b)}$$

La température moyenne T est reliée à la température T_o des gaz frais et à la température maximale dans la flamme T_f, par la relation[55] :

$$T = T_o + (T_f - T_o)\frac{1 - \exp(Bs)}{Bs} \qquad \text{avec} \quad Bs = \frac{8\,\gamma}{\pi^2(2{,}25\,\gamma - 1{,}25)}$$

γ étant le rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants.

$\gamma = 1,2$ entraîne $T = T_o + 0,73 \ (T_f - T_o)$

$\gamma = 1,4$ entraîne $T = T_o + 0,74 \ (T_f - T_o)$

C'est cette dernière expression qui est généralement utilisée

Application à HN_3 : détermination des grandeurs cinétiques E et ν .

Remarquons que la relation (II, 1, b) prévoit une variation quasi-nulle de V_f avec la pression, ce qui est conforme aux observations expérimentales dans le cas de HN_3 .

Nous supposerons que le mécanisme réactionnel est identique pour toutes les flammes HN_3/N_2 étudiées, c'est-à-dire indépendante de la fraction molaire $x = P_{HN_3}/P$.

En appliquant la relation (II, 1, b) à 3 de ces flammes se propageant respectivement dans 3 mélanges à la même pression et à la même température initiales, nous aurons:

$$\frac{V_{f,1}^2 \cdot V_{f,3}^2}{V_{f,2}^4} = \frac{T_2^2}{T_1 T_3} \left(\frac{x_1 x_3}{x_2^2}\right)^{\nu} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{2}{T_2} - \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right)\right] \qquad \text{(II, 2, a)}$$

Les 3 flammes d'intérêt peuvent être choisies de manière que $\frac{x_1 x_3}{x_2^2} = 1$. C'est le cas en particulier pour les 3 flammes suivantes à $P = 50$ mm Hg et $T_o = 296°K$

HN_3 pur	: $V_{f,1}$ = 1000 cm/s	T_1 = 2314°K
50% HN_3 + 50% N_2	: $V_{f,2}$ = 480 cm/s	T_2 = 2078°K
25% HN_3 + 50% N_2	: $V_{f,3}$ = 130 cm/s	T_3 = 1622°K

La relation (II, 2 a) se réduit ainsi à une expression entre V_f, T et E qui permet de tirer : $E = 29,5 \cdot 10^3$ cal/mole.

A T_o constante, la relation (II, 1, 2) peut se mettre sous la forme :

$$V_f^2 = K_o \ T^{-1} \ (P_A/P)^{\nu} \ \exp(-E/RT)$$

où $K_o = \dfrac{32 \ T_o^2 R}{3 \ \pi^2 \ M}$ est une constante.

En prenant le logarithme décimal de cette expression et en remplaçant E par sa valeur, il vient :

$$2 \log V_f + \log T + \frac{6448}{T} = \nu \log x + \log K_o$$

La courbe représentative du premier membre en fonction de $\log x$ est une droite (figure 15) dont la pente est

$$\nu = 1,22$$

En remplaçant ν par cette valeur dans (II, 1, b), en regroupant les termes constants et en mettant sous forme logarithmique, on obtient l'expression suivante qui devrait être vérifiée pour toutes les flammes HN_3/N_2 :

$$2 \log_{10} V_f + \log T - 1,22 \log x = - \frac{0,4343 \ E}{1,987 \ T} + \log K_o'$$

La figure 16 représente les variations du premier membre en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les flammes HN_3/N_2 à 50 mm Hg et $T_o = 296°$ K.

Tous les points représentatifs se situent effectivement au voisinage d'une droite dont la pente correspond à

$$E = 29{,}5 \times 10^3 \text{ cal/mole}$$

Masse moyenne des radicaux propagateurs de chaîne.

Les ordonnées à l'origine $\log K_o$ et $\log K'_o$ des droites des figures 15 et 16 permettent en principe de déduire cette masse moyenne. On obtient :

$$M = 5{,}5 \text{ g/mole}$$

Cette valeur est probablement trop forte : Van TIGGELEN et ses collaborateurs ont en effet trouvé que la relation (II, 1, a) fournit systématiquement des valeurs de V_f environ 1,5 fois plus fortes que les valeurs expérimentales; K_o aurait donc plutôt pour expression :

$$K_o \simeq \frac{32\ T_o^2\ R}{(1{,}5)^2 \cdot 3\ \pi^2 M}$$

Ce qui conduirait à $M \simeq 2$

Remarque – L'épaisseur s de la zone de réaction est aussi liée à M par l'expression suivante, déduite des mêmes principes de base que V_f [56] :

$$s \frac{4\ l_o\ (T/T_o)}{\pi\ (3\ \pi)^{1/2}\ (\delta - \beta)^{1/2}}$$

où l_o représente le libre parcours moyen des radicaux à la température et pression des gaz frais.

Cette expression de s fournit des valeurs environ 1,5 fois plus faibles que les valeurs expérimentales[65]. En effectuant le produit (V_f . s) le facteur correctif s'éliminerait, ainsi que le facteur ($\delta - \beta$). L'expression résultante

$$V_f \cdot s = \frac{16\ l_o\ T^{1/2}}{3\ \pi^{5/2}\ M^{1/2}}$$

serait donc plus rigoureuse. On pourrait penser en tirer une valeur plus précise de M. Pratiquement il n'en est pas ainsi car d'une part il est difficile de définir expérimentalement et de déterminer s, et d'autre part il n'est pas possible de calculer une valeur précise de l_o. Toutefois, en remplaçant s par une valeur limite inférieure e, et l_o par une valeur limite supérieure l_H, on tire une limite supérieure de M. e représente la séparation entre les deux surfaces de contraste maximum dans la zone lumineuse, et l_H le libre parcours moyen de l'hydrogène atomique à l'état fondamental.

En prenant la valeur 3.10^{-8}cm pour le diamètre de collision de l'hydrogène atomique[63] on trouve : $l_H \simeq 1{,}9 \cdot 10^{-4}$cm à 50 mm Hg et 296°K.

Donc $$M < \frac{0{,}62\ T}{(V_f \cdot e)^2}$$

On tire : $M < 3{,}2$ pour la flamme de HN_3 pur

$M < 3{,}5$ pour 50% HN_3 + 50% N_2

$M < 11$ pour 30% HN_3 + 70% N_2

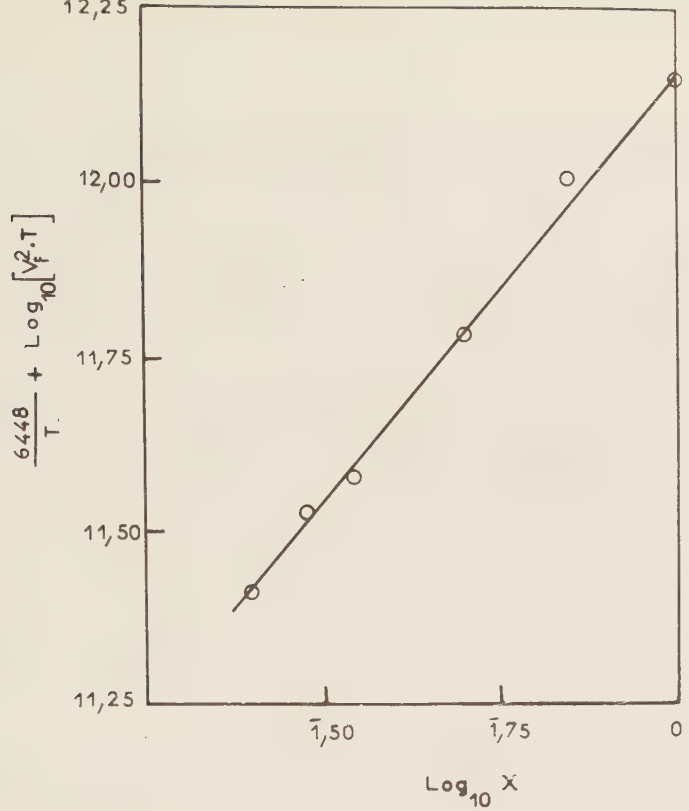

12,25
12,00
11,75
11,50
11,25
$\frac{6448}{T} + \log_{10}[V_f^2 \cdot T]$
$\bar{1},50$
$\bar{1},75$
0
$\log_{10} X$

FIG. 15

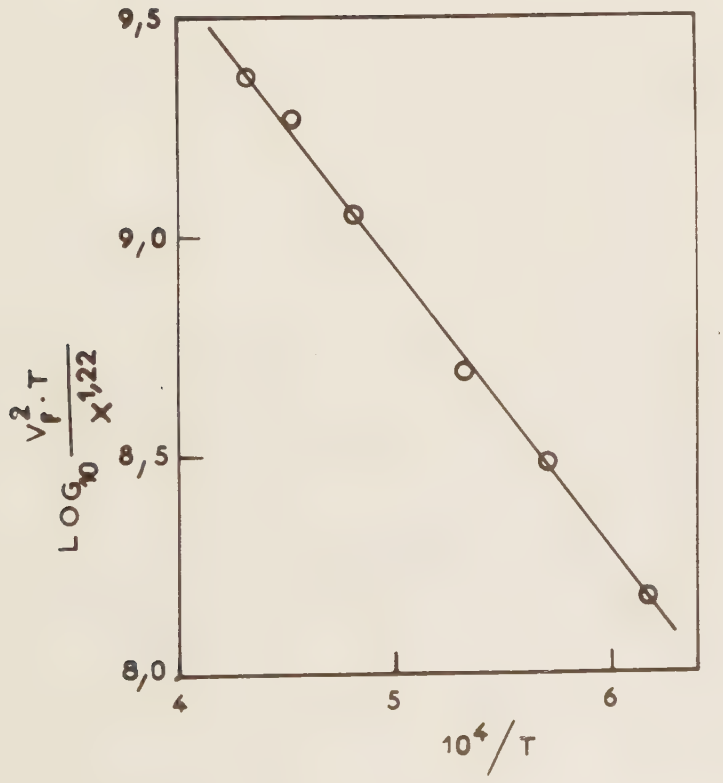

9,5
9,0
8,5
8,0
$\log_{10} \frac{V_f^2 \cdot T}{X^{1,22}}$
4
5
6
$10^4/T$

Fig. 16

Les écarts observés sont probablement dûs à l'accumulation d'erreurs accidentelles, car si M variait effectivement avec la dilution, K_o et K'_o ne seraient pas des constantes et les courbes des figures 15 et 16 ne seraient pas des droites.

Quoi qu'il en soit, toutes les valeurs trouvées ou permises de M semblent indiquer la participation des radicaux hydrogène au mécanisme réactionnel. Ce sont en effet les seuls dont la masse est inférieure à 14 g/mole parmi tous les radicaux possibles dans la flamme de HN_3 .

Dans le but de rechercher si les radicaux hydrogène sont les seuls à jouer un rôle déterminant dans le mécanisme réactionnel, nous avons comparé les flammes se propageant dans HN_3 et dans DN_3 aux mêmes température et pression initiales. S'il en était ainsi, la relation (II, 1, b) donnerait :

$$\frac{V_{f,\,(HN_3)}}{V_{f,\,(DN_3)}} = \left\{ \frac{M_D}{M_H} \exp\left[\left(\frac{E}{RT}\right)_{DN_3} - \left(\frac{E}{RT}\right)_{HN_3} \right] \right\}^{1/2}$$

$\left(\frac{E}{RT}\right)_{DN_3} - \left(\frac{E}{RT}\right)_{HN_3}$ est faible. On devrait donc avoir :

$$\frac{V_{f,\,(HN_3)}}{V_{f,\,(DN_3)}} \simeq 2^{1/2}$$

On trouve expérimentalement :

$$\frac{V_{f,\,(HN_3)}}{V_{f,\,(DN_3)}} = 1,13$$

L'écart entre ces 2 valeurs semble exclure l'hypothèse d'un rôle déterminant rempli exclusivement par l'hydrogène .

III - CONCLUSION

L'analyse précédente a permis de dégager quelques données cinétiques caractérisant la décomposition de HN_3 dans le cadre de chacune des théories utilisées. En replaçant ces données dans les relations correspondantes, on obtient un instrument pour l'étude de l'influence de divers paramètres sur la propagation de la flamme de HN_3. En particulier elles devraient permettre de prévoir l'influence de la température initiale, de la pression, ou du remplacement du diluant par d'autres gaz inertes.

D'autre part, ces données cinétiques s'ajoutent à quelques autres exigences auxquelles devra satisfaire le schéma de décomposition de HN_3. Elles s'ajoutent en particulier aux observations spectroscopiques [2,67] et à quelques remarques critiques sur l'étape déterminante de la cinétique globale [68].

RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS

La décomposition de HN_3 peut se propager sous forme d'onde de détonation et sous forme de déflagration.

Amorcée par une étincelle électrique, la flamme de décomposition de HN_3 s'accélère rapidement dans un tube et donne naissance à une onde explosive stable. Les distances de prédétonation sont courtes par rapport à celles des mélanges hydrocarbure-oxygène et on n'observe pas de "spin" en général. Nous avons mesuré la vitesse de détonation D_r dans des tubes de différents rayons r est à différentes pressions initiales. En portant D_r en fonction de 1/r pour un mélange donné à une pression donnée, on tire D_∞ , c'est-à-dire une célérité indépendante de l'effet de la paroi. D'autre part nous avons calculé la vitesse théorique D_{th} de l'onde explosive par la théorie CHAPMAN-JOUGUET, en supposant l'équilibre physico-chimique réalisé dans les gaz brûlés. On constate un écart entre D_{th} et D_∞ compris entre 1 et 7 %, d'autant plus fort que la pression est plus basse; il peut s'expliquer par un écart à l'équilibre physico-chimique dans les gaz brûlés

L'effet de la paroi sur la zone de réaction, et par suite sur la vitesse de détonation, est d'autant plus marqué que la pression est plus basse; analysé sur la base de la théorie de ZELDOVICH il conduit à un ordre global de la réaction chimique voisin de 2. Cet ordre est en accord avec celui déduit par la suite en interprétant à la lumière d'une théorie thermique l'influence de la pression sur la déflagration.

Malgré la forte tendance à détoner (distance de prédétonation courte et pratiquement nulle pour HN_3 à 100 mm Hg) nous avons pu obtenir des flammes stationnaires de HN_3 sur des brûleurs sous pression réduite.

D'après plusieurs chercheurs, l'effet refroidissant du brûleur sur la flamme ne peut être négligé que lorsque les nombres de Reynolds ou de Peclet des gaz frais sortant du brûleur sont relativement élevés ($Re > 1000$ ou $Pe > 200$). Nous avons montré qu'il convient d'utiliser des brûleurs de diamètre Ø supérieur à 2 fois le diamètre de coincement. Ainsi formulée, cette condition permet facilement le choix d'un brûleur convenable pour déterminer des grandeurs fondamentales indépendantes du brûleur. Nous avons donc déterminé pour plusieurs mélanges $HN_3 - N_2$ à différentes pressions les diamètres de coincement d_c . Opérant ensuite sur des brûleurs $Ø > 2d_c$ nous avons déterminé les gradients critiques de vitesse au bord lors du retour de flamme, la séparation des surfaces de contraste lumineux maximum et la vitesse fondamentale de déflagration V_f .

Nous avons comparé V_f ainsi obtenue avec la valeur que nous donne la méthode de la bombe à volume constant. Une difficulté apparaît dans l'application de cette dernière méthode : la vitesse spatiale V_s de la flamme issue du centre de la bombe n'est pas dans tous les gaz négligeable devant la vitesse du son dans les gaz frais; ceci entraîne des écarts de pression entre les différentes régions de la bombe dont il est difficile de tenir compte rigoureusement La plupart des relations proposées dans la littérature pour déduire V_f et V_s négligent ces écarts et les autres considèrent que ces écarts ont une valeur limite supérieure. Nous avons en conséquence calculé V_f à partir de V_s en supposant d'abord que la pression est uniforme dans la bombe, puis en tenant compte de l'écart maximum par rapport à cette uniformité. Les 2 séries de valeurs ne s'écartent à plus de 10 % que pour les mélanges contenant plus de 70 % HN_3 ; il atteint 30 % environ pour HN_3 pur. On remarque aussi que V_f obtenues en supposant que la pression est uniforme s'accordent à moins de 10 % avec celles obtenues par le brûleur alors que

V_f obtenues en tenant compte des écarts maxima de pression s'en écartent sensiblement pour les mélanges très rapides (très riches en HN_3).

Nous avons analysé les résultats expérimentaux sur la déflagration à la lumière de la théorie thermique de SEMENOV, ZELDOVICH et FRANK-KAMENETSKY et de la théorie radicalaire de VAN TIGGELEN. La théorie thermique permet d'expliquer l'effet de la substitution de l'argon par l'hélium, comme diluant de HN_3. D'autre part l'analyse de quelques flammes HN_3/N_2 ou HN_3/A conduit à un ordre chimique global voisin de 2 et à une énergie d'activation voisine de 30 kcal/mole. La théorie radicalaire citée ci-dessus, qui relie la vitesse fondamentale de déflagration aux probabilités de ramification et de rupture des chaînes réactionnelles conduit à une énergie d'activation apparente égale à 29,5 kcal/mole; elle indique la participation des radicaux hydrogène à ces processus, mais la comparaison des flammes de HN_3 avec celles de DN_3 montre que d'autres radicaux participent aussi aux étapes déterminantes de la vitesse globale de réaction. En replaçant ces paramètres cinétiques dans les relations théoriques correspondandantes on obtient un outil qui doit permettre de prévoir ou d'interpréter les effets des variations de divers paramètres tels que : pression, température initiale, nature et concentration des diluants inertes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) Nouveau Traité de Chimie Minérale.- P. PASCAL. Masson et Cie - Paris (1956), tome X.

(2) H. GUENEBAUT.- Thèse, Paris, 1959.
et Bulletin de la Société Chimique de France, 1959, 962.

(3) P. GUNTHER, R. MEYER et F.Z. MULLER-SKJOLD.- Zeitschrift für Physikalische Chemie , *A 175*, 1935, 154.

(4) DENNIS et ISHAM.- Journal of the American Chemical Society, *29*, 1907, 18.

(5) BECKMAN et DICKINSON.- Journal of the American Chemical Society *50*, 1928, 1870.

(6) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD.- Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley and Sons, New-York, 1954. p.3 et 245.

(7) Référence 6, p. 528 à 537.

(8) Référence 6, p. 1110 et 1111.

(9) Référence 6, p. 1126 et 1127.

(10) A.L. LINDSAY et L.A. BROMLEY.- Industrial and Engineering Chemistry, *42*, 1950, 1508.

(11) E.A. BRUN, A. MARTINOT-LAGARDE et J. MATHIEU.- Mécanique des Fluides, tome 1, Dunod, Paris 1960, p. 504.

(12) Référence 11, exercice 9 b, p. 509.

(13) P. GRAY et T.C. WADDINGTON.- Proceedings of the Royal Society, *235*, 1956, 106.

(14) G. BRUHAT.- Mécanique. Masson et Cie, Paris 1958, p. 604-605 et 612-614.

(15) D.A. DOWS et G.C. PIMENTEL.- Journal of Chemical Physics, *23*, 1955, 1258.

(16) G. PANNETIER.- Bulletin de la Société Chimique de France, 1954, 1068.

(17) G. PANNETIER, Ph. MIGNOTTE et M. CHEVILLON.- Bulletin de la Société Chimique de France 1960, 804.

(18) T.A. AIZATUILA, V.G. VORONKOV et V.P ZUBOV.- Proceedings of the Academy of Sciences of the U S S R (Traduction anglaise) *140*, 1961, 784.

(19) P. GRAY et T.C. WADDINGTON.- Nature, *179*, 1957, 576.

(20) H. GUENOCHE et N. MANSON.- Sixth Symposium (International) on Combustion. Reinhold, New York 1956, p. 631.

(21) Ia. B. ZELDOVICH et A.S. KOMPANEEZ.- Theory of Detonation.
Traduit du russe en anglais, Academic Press New York 1960.

(22) G. RIBAUD et N. MANSON.- Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, N° 341, Paris 1958.

(23) V.N. HUFF, S. GORDON et V.E. MOREL.- National Advisory Commitee for Aeronautics, Report N° 1037, Washington 1950.

(24) J.J. WARD et M.A. HUSSEY.- Third Symposium on Combustion, Flames, and Explosion Phenomena, p. 606, Williams and Wilkins Cie, Baltimore 1959.

(25) N. MANSON.- Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, N° 366, Paris 1960.

(26) B. LEWIS et G. Von ELBE.- Combustion, Flames, and Explosions of Gases. Academic Press, New York 1961, Chapitre VIII.

(27) Référence 26, Chapitre V.

(28) Référence 26, Chapitre V. p. 236

(29) Référence 26, Chapitre V.

(30) R. EDSE.- Wright Air Development Center, Technical Report 54 - 416.

(31) J.G. HALL et A.L. RUSSO.- Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems (Proceedings of the First Conference) p.219, Butterworths, London 1960.

(32) J. COMBOURIEU.- Thèse, Paris 1960,
et Revue de l'institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles Liquides, *7 et 8*, 1960, 1.

(33) H. GUÉNOCHE.- Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles Liquides, *9*, 1949 515.

(34) J.M. SINGER et G. Von ELBE.- Sixth Symposium (International) on Combustion, p. 255, Reinhold, New York 1956.

(35) A.G. GAYDON et H.G. WOLFHARD.- Flames, Chapman and Hall. London 1960.

(36) P.F. KURTZ.- Combustion and Flame, *1*, 1957, 162.

(37) A.G. GAYDON et H.G. WOLFHARD.- Fuel, *29*, 1950, 15.

(38) F.J. WEINBERG.- Proceedings of the Royal Society, London, *A 243*, 1957, 107.

(39) P. LAFFITTE et J. COMBOURIEU.- Experimental Methods in Combustion Research; Section 1-3 : La détermination des vitesses fondamentales (ou normales) de déflagration des mélanges combustibles gazeux. Publié pour AGARD par Pergamon Press, 1961.

(40) R.E. CULLEN.- Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, *75*, 1953 43.

(41) K. WOHL.- Discussion à la suite de la communication de la référence 40.

(42) A.A. PUTNAM et R.A. JENSEN.- Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, p. 89, Williams and Wilkins, Baltimore 1949.

(43) H.G. WOLFHARD.- Communication au Colloquium A G A R D, Liège 1955.

(44) K. WOHL.- Fourth Symposium (International) on Combustion, p.68, Williams and Wilkins, Baltimore 1953.

(45) G.W. CULSHAW et J.E. GARSIDE.- Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, p.204, Williams and Wilkins, Baltimore 1949.

(46) J.M. SINGER, J. GRUMER, et E.B. COOK.- Proceedings of Aerothermochemistry Gas Dynamics Symposium, p. 139, Northwestern University, Evanston (Illinois) 1956.

(47) B. LEWIS et G. Von ELBE.- Journal of Chemical Physics, *11*, 1943, 75.

(48) R.C. ESCHENBACH et J.T. AGNEW.- Combustion and Flame, II, 1958, 273.

(49) A.K. TROSCHIN et K.J. SCHTCHELKIN.- Izvestia Akademia Nauk (U R S S), *9*, 1955, 160.

(50) J.O. HIRSCHFELDER et C.F. CURTISS.- Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, p.121, Williams and Wilkins, Baltimore 1949.

(51) M. W. EVANS.- Chemical Rewiews, *51*, 1952, 363.

(52) N.N. SEMENOV.- NACA Technical Memo. 1026, Washington, 1942.

(53) A.G. GAYDON et H.G. WOLFHARD.- Proceedings of the Royal Society *A 196*, 1949, 105.

(54) C. TANFORD et R.N. PEASE.- Journal of Chemical Physics *15*, 1947, 861.

(55) A. Van TIGGELEN.- Mémoires de l'Académie Royale de Belgique (Classe Sciences), *27*, 1952, 1

(56) A. Van TIGGELEN.- Sixth Symposium (International) on Combustion, p. 61, Reinhold, New York 1957.

(57) D.M SIMONS.- A G A R D N° 1251, 1953;

(58) S.F. BOYS et J. CORNER.- Proceedings of the Royal Society, London, *A 197*, 1949, 90.

(59) T. Von KARMAN et S.S. PENNER.- Selected Combustion Problems I, Butterworths Scientific Publications, London, 1954.

(60) A.E. POTTER Jr. et A.L. BERLAD.- Sixth Symposium (International) on Combustion, p. 27, Reinhold, New York 1957.

(61) A.E. POTTER Jr et A.L. BERLAD.- NACA, Report 1264, 1956

(62) A.E. POTTER Jr et A.L. BERLAD.- NACA, Technical Note 3882, Washington 1956.

(63) J.O. HIRSCHFELDER.- Sixth Symposium (International) on Combustion, p. 351, Reinhold, New York 1957.

(64) AL. BERLAD et A.E. POTTER Jr.- FIFTH Symposium (International) on Combustion, p. 728, Reinhold, New York 1955.

(65) J. Van VONTERGHEM et A. Van TIGGELEN.- Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, *63*, 1954, 235.

(66) R. MEYER et H.J. SCHUMACHER.- Zeitchrift für Physikalische Chemie, *A 170*, 1934, 33.

(67) H. GUENEBAUT et LATOUR.- Journal de Chimie Physique, 59, 1962, 970.

(68) P. GRAY.- Quarterly Reviews, XVII, 1963, 441.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"Applications des chalumeaux à plasma en chimie"

Vu et approuvé :

Paris, le 7 Avril 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc Zamansky

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean Roche

Imprimerie C.I.O.B.
15, Villa St Jacques.
Paris 14° 402 01-62